

PHOTOCATALYTIC COATING COMPOSITION AND PHOTOCATALYST-BEARING STRUCTURE

Patent Number: EP0866101, A4
 Publication date: 1998-09-23
 Inventor(s): KIMURA NOBUO (JP); YOSHIMOTO TETSUO (JP)
 Applicant(s): NIPPON SODA CO (JP)
 Requested Patent: WO9815600
 Application Number: EP19970943148 19971007
 Priority Number(s): WO1997JP03590 19971007; JP19960286002 19961008; JP19960303608 19961029
 IPC Classification: C09D1/00; C09D5/00; B01J35/02
 EC Classification: C09D5/00; B01J35/00D; B01J35/00D6
 Equivalents: US6407033
 Cited Documents: EP0816466; EP0684075; US5415690; WO9614932

Abstract

The present invention relates to photocatalyst-carrying structures which can be used particularly in an environment of high temperature and humidity or outdoor environment requiring alkali resistance and also to composites of photocatalyst coating materials to produce the said structures. The composites of photocatalyst coating materials are characterized in containing a photocatalyst and a zirconium compound and/or tin compound in order to endow alkali resistance. The photocatalyst-carrying structure has an adhesive layer between a photocatalyst layer and a carrier. The photocatalyst layer contains a photocatalyst, and a zirconium compound and/or tin compound to endow alkali resistance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

Field of the Invention

The present invention relates to photocatalyst-carrying structures used for antifouling, cleaning water, deodorization, pasteurization, treatment of waste water, water decomposition, algae growth control and various chemical reactions and to coating material composites to produce the said photocatalyst-carrying structures. This invention relates to, in particular, to photocatalyst-carrying structures and photocatalyst coating materials, which can be used in the environment of high temperature and humidity and in the outdoor environment in which they should be alkali resistant.

Background Art

Various types of carrier materials carrying a photocatalyst have been proposed. Examples are (A) light transmissible materials such as cellulose nitrate, glass, poly(vinyl chloride), plastics, nylon, methacrylic resins and polypropylene (Japanese Patent Laid-Open No. Sho 62-66861), (B) polypropylene fibers and ceramics (Japanese Patent Laid-Open No. Hei 2-68190) and (C) glass, ceramics, nylon, acrylic resin and polyester (Japanese Patent Laid-Open No. Hei 5-309267). However, it has been reported that, among the materials mentioned above, those comprising an organic substance used as its main component had a disadvantage of the decomposition or deterioration of the organic material when it carried a photocatalyst due to the catalytic reaction and that their durability was a problem (Fumiaki

Ootani; Kobunshi Kako Vol. 42, No 5, page 18 (1993) and "Titanium Dioxide" by Manabu Kiyono, published by Gihodo, page 165).

In case that a carrier material is inorganic, such as glass or ceramic, the use of organic polymer resin as an adhesive for carrying a photocatalyst lowers the catalytic activity due to covering the surface of the photocatalyst particles by the resin. Besides, the resin is decomposed or deteriorated by the photocatalytic activity and the photocatalyst is exfoliated. The result is a problem in durability.

In case that a carrier material is an inorganic heat-resistant material, the following methods have been employed: spattering in which no organic materials are left at all (Japanese Patent Laid-Open No. Sho 60-044053), coating and baking of organic titanate (Japanese Patent Laid-Open No. Sho 60-118236) and spraying and baking of titania sol (Japanese Patent Laid-Open No. Hei 5-253544). These methods had problems of baking a substrate at a high temperature in order to produce and crystallize photocatalyst particles on the carrier and to adhere the photocatalyst with the carrier as well as difficulty in carrying the photocatalyst over a large area and very high production cost.

In order to carry a photocatalyst on glass fiber paper, a method to use a metal oxide sol as an adhesive has been proposed (Japanese Patent Laid-Open No. Hei 5-309267). Metal oxide sols, such as silica sol, have very weak bonding strength because it is based on the van der Waals force (Fine Ceramics, Vol. 1, page 216 - 223, 1980) and insufficient adhesiveness and alkali resistance. A baking process at a high temperature was required. The method was thus unable to apply for all carriers including general-purpose resins decomposed easily by heat.

In case that photocatalyst powder is carried on a metal oxide gel such as silica or clay mineral, it has been reported that the photocatalytic decomposition reaction of propione aldehyde gas is accelerated thanks to the effect of the carrier working as an adsorbent (Symposium "Recent Development in Photocatalytic Reaction", previous manuscripts, by the Study of Photofunctional Materials, No. 2-11, page 39, 1994). There have been no reports that photocatalyst-carrying structures excellent in adhesiveness and alkali resistance were obtained while maintaining high catalytic activity of a photocatalyst uniformly dispersed in a metal oxide gel.

There have been many attempts to adhere a photocatalyst directly on a carrier with a silica compound such as silica sol, colloidal silica, a hydrolysate of silicon alkoxide or polyorganosiloxane (Japanese Patent Laid-Open Nos. Hei 4-174679, Hei 6-296874 and Hei 7-171408). In each case, the surface of the photocatalyst layer was eroded and exfoliated when a photocatalyst-carrying structure was contacted with an aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate for 24 hours. It did not pass the alkali-resistance test defined in JIS K5400.

A method to fix a photocatalyst with fluororesin has been proposed (Japanese Patent Laid-Open No. Hei 6-315614). Its disadvantages are that fluororesin is expensive and that most surface of a catalyst particle should be covered with the fluororesin in order to adhere photocatalyst particles strongly on a carrier. As a result the catalytic activity becomes lower than that of powder. It has been tried that a photocatalyst was mixed with a non-decomposable binder such as fluororesin or polyorganosiloxane and adhered onto a substrate (EP-0633064). The products were unsatisfactory to solve practical problems of adhesiveness and alkali resistance.

Japanese Patent Laid-Open No. Hei 8-164334 has disclosed composites to produce a photocatalyst film, which consists of fine particles of titanium oxide of 1 - 500 nm, products of partially hydrolyzed silicon tetraalkoxide and a solvent. A photocatalyst film formed by using the said composite was exfoliated after being immersed in an aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate for 24 hours. The alkali resistance was thus unsatisfactory.

The following three themes should be solved to use a photocatalyst carried on a carrier outdoors or in the environment of high temperature and humidity:

1. A photocatalyst film adheres well with a carrier;
2. The photocatalytic activity of a photocatalyst film is not reduced due to a photocatalyst carried on a carrier; and
3. The carried photocatalyst film maintains bonding strength and is durable for a long time.

When a photocatalyst is used outdoors, alkali resistance is important, same as for paints and coating materials for outside walls. Particularly it is essential to resist aqueous alkaline solutions because it is impossible to avoid contacting with alkaline components seeping out from concrete, mortar or tile joints when used for outside walls and their surroundings. Therefore, an alkaline resistance test using an

aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate is defined in JIS-K5400 of the Japan Industrial Standards for general paints. The present invention aims at providing structures carrying a photocatalyst which can be used for antifouling, cleaning water, deodorization, pasteurization, treatment of waste water, water decomposition, algae growth control and various chemical reactions and for solving the above-mentioned problems, and coating materials to produce the said structures.

Disclosure of the Invention

In order to solve the problems mentioned above, composites of photocatalyst coating materials of this invention are

(Composition 1) is a composite of photocatalyst coating materials which is characterized in containing a photocatalyst and a zirconium compound and/or tin compound for endowing alkali resistance.

As a more detailed composition of Composition 1,

(Composition 2) is that the zirconium or tin compound is a zirconium or tin compound represented by Formula [I]

"Formula [I]" MO_xL_y wherein M is zirconium or tin, x is 0, 1 or 2, L is a substituent selected from the group consisting of hydroxyl, nitrate, carbonate, ammonium, chlorine, carboxyl of 1 to 6 carbons, alkoxy of 1 to 6 carbons, glycol of 1 to 6 carbons and substituents able to form a metal chelate compound by substituting the said alkoxy group, y is 0 or an integer of 1 to 4, and $2x + y = 4$, or a mixture thereof;

As a more detailed composition of Composition 1 or 2,

(Composition 3) is that the zirconium or tin compound is a compound selected from the group consisting of zirconium or tin oxide, hydroxide, oxyhydroxide, oxycarbonate, alkoxides of 1 to 4 carbons and hydrolysates of the said alkoxides or a mixture thereof;

As a more detailed composition of one of Compositions 1 to 3,

(Composition 4) is a composite of photocatalyst coating materials, which contains the following components of (1) to (5):

- (1) 0.0001 - 1% by weight of a surface active agent to the whole coating material,
- (2) 0.5 - 10% by weight, as solid matter, of a sol of oxide or hydroxide of metal selected from the group consisting of silicon, aluminum, niobium and tantalum or a mixture thereof, as a photocatalyst binder, to the whole coating materials,
- (3) 0.02 - 3% by weight of a zirconium or tin compound as an agent to give alkali resistance, in conversion to the weight of metal oxide, to the whole coating material,
- (4) 0.5 - 10% by weight of a photocatalyst, as solid matter, to the whole coating material and
- (5) water alone or a mixed solvent of water and alcohol within the range of 100/0 - 20/80 of water/alcohol ratio by weight;

As a more detailed composition of one of Compositions 1 to 4,

(Composition 5) contains 0.02 - 1% by weight of a zirconium or tin compound, in conversion to the weight of metal oxide, to the whole coating material;

As a more detailed composition of one of Compositions 1 to 5,

(Composition 6) is that the metal oxide or hydroxide sol is a hydrolysate of a metal alkoxide having at least an alkoxy group of 1 to 5 carbons and selected from silicon, aluminum, niobium and tantalum or two or more of the hydrolysates or products produced from the said hydrolysates and has 50m²/g or more of specific surface area when dried at 150 DEG C;

As a more detailed composition of one of Compositions 1 to 6,

(Composition 7) contains 0.1 - 5% by weight of a silicon alkoxide having an alkoxy of 1 to 5 carbons and/or polycondensation reaction products of the said silicon alkoxide, as nonvolatile matter, to the whole photocatalyst coating material composite;

As a more detailed composition of one of Compositions 1 to 7,

(Composition 8) contains 0.1 - 5% by weight of a silicon-modified resin or a silane coupler to the whole coating material composite;

As a more detailed composition of one of Compositions 1 to 8,

(Composition 9) is that the photocatalyst contains titanium oxide as a main component;

As a more detailed composition of one of Compositions 1 to 9,
(Composition 10) is that the photocatalyst is a water-dispersible sol of titanium oxide of 5 - 40 nm in diameter of crystal particle;

As a more detailed composition of one of Compositions 4 to 10,
(Composition 11) is that the alcohol used in the coating material composite is methanol, ethanol, n-propanol or isopropanol alone or a mixture thereof.

A photocatalyst-carrying structure produced with a photocatalyst coating material in accordance with the present invention is that

(Composition 12) has a structure with an adhesive layer between a photocatalyst layer and carrier and is that the photocatalyst layer contains a photocatalyst and zirconium and/or tin compounds to give alkali resistance.

As a more detailed composition of Composition 12,

(Composition 13) is that the adhesive layer is a silicon-modified resin containing 2 - 60% by weight of silicon, a resin containing 5 - 40% by weight of colloidal silica, or a resin containing 3 - 60% by weight of polysiloxane of a polycondensation product of a compound represented by Formula [II]
"Formula [II]" $\text{SiCl}_n\text{1}(\text{OH})_n\text{2R1n3}(\text{OR2})_n\text{4}$ wherein R1 is an alkyl of 1 - 8 carbons which may be substituted by amino, carboxyl or chlorine, R2 is an alkyl of 1 - 8 carbons which is substituted by an alkyl of 1 - 8 carbons or an alkoxy of 1 - 8 carbons, n1, n2 and n3 are 0, 1 or 2, n4 is an integer of 2 - 4 and $n1 + n2 + n3 + n4 = 4$, and the photocatalyst layer is a photocatalyst complex containing 2 - 30% by weight of zirconium and/or tin compounds, in conversion to the weight of metal oxides, to the whole photocatalyst layer, 15 - 85% by weight of a gel of metal oxide or hydroxide, as solid matter, to the whole photocatalyst layer and 5 - 75% by weight of a photocatalyst to the whole photocatalyst layer;

As a more detailed composition of Composition 12 or 13,

(Composition 14) is a structure passing an alkali resistance test defined in JIS K5400 after the surface of the photocatalyst-carrying structure is contacted with an aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate at 20 DEG C for 24 hours;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 14,

(Composition 15) is that the zirconium and/or tin compound contained in the photocatalyst layer is a compound represented by Formula [I]

"Formula [I]" MO_xLy where M, x, L and y are as defined above, or a mixture thereof;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 15,

(Composition 16) is that the content of the zirconium and/or tin compound contained in the photocatalyst layer is 2 - 10% by weight, in conversion to the weight of metal oxide, to the whole photocatalyst layer;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 16,

(Composition 17) is that the metal oxide or hydroxide gel contained in the photocatalyst layer is an oxide or hydroxide of metal selected from the group consisting of silicon, aluminum, niobium and tantalum or a mixture thereof and has a specific surface area of 50m/g or more;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 17,

(Composition 18) is that the photocatalyst layer is formed using a photocatalyst layer coating material which contains 0.1 - 5% by weight of silicon alkoxide having an alkoxy of 1 - 5 carbons and/or a polycondensation reaction product of the said silicon alkoxide, as nonvolatile matter, to the whole photocatalyst layer coating material;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 18,

(Composition 19) is that the silicon-modified resin in the adhesive layer is an acrylic-silicon resin, epoxy-silicon resin, polyester-silicon resin or a mixture thereof;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 19,

(Composition 20) is that polysiloxane in the polysiloxane-containing resin of the adhesive layer is a hydrolysate of silicon alkoxide having an alkoxy of 1 - 5 carbons or a product produced from the said hydrolysate;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 19;

(Composition 21) is that colloidal silica in the colloidal-silica containing resin of the adhesive layer is

smaller than 10 nm in particle diameter;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 20,
(Composition 22) is that the adhesive layer is a silicon-modified resin containing polysiloxane;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 19 and 21,
(Composition 23) is that the adhesive layer is a silicon-modified resin containing colloidal silica;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 23,
(Composition 24) is that the adhesive layer is 0.1 μm - 20 μm thick;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 24,
(Composition 25) is that the photocatalyst layer is 0.1 μm - 20 μm thick;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 25,
(Composition 26) is that the whole light transmittance through the adhesive and photocatalyst layers at the wavelength of 550 nm is 70% or more;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 26,
(Composition 27) is that adhesiveness gains 6 points or more in the cross-cut Scotch tape test defined in JIS K5400 after irradiating with black light of 3mW/cm of ultraviolet intensity for 500 hours at the temperature of 40 DEG C and 90% R.H.;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 27,
(Composition 28) is that the carrier is in the shape of particle, film, plate, tube, fiber or net;

As a more detailed composition of one of Compositions 12 to 28,
(Composition 29) is that the carrier material is organic polymer or metal.

A photocatalyst-carrying structure produced by using a coating material of this invention with the above-mentioned composition is highly adhesive, which is proved by that adhesiveness constantly gains 6 points or more in the cross-cut Scotch tape test defined in JIS K5400 after irradiating with black light of 3mW/cm of ultraviolet intensity for 500 hours at the temperature of 40 DEG C and 90% R.H. It has also excellent weather resistance, which is proved by that adhesiveness always gains 6 points or more in the cross-cut Scotch tape test of JIS K5400 after an accelerated weathering test is carried out with a sunshine weather meter for 500 hours. Furthermore, the structure of this invention passes an alkali resistance test defined in JIS K5400 after it is immersed in an aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate for 24 hours. Every sample keeps high photocatalytic activity. Therefore the structures of this invention can exhibit their characteristics satisfactorily for a variety of applications.

A sol of metal oxide or hydroxide in a photocatalyst coating material in accordance with this invention has an effect of fixing and adhering a photocatalyst on a substrate after it is dried. The said sol of metal oxide or hydroxide becomes porous after dried so as to have also an effect of giving adsorptive property to the obtained photocatalyst-carrying structure for improving photocatalytic activity. A photocatalyst coating material contains preferably 0.5 - 10% by weight of the sol of metal oxide or hydroxide as solid matter. If less than 0.5% by weight, adhesion with a substrate is insufficient. If exceeding 10% by weight, photocatalytic activity is unsatisfactory. Adhesion becomes stronger and catalytic activity is improved if a specific surface area of the sol of metal oxide or hydroxide is preferably 50 m^2/g or more, and more preferably 100 m^2/g or more, when dried at 150 DEG C.

One or two or more metals selected from silicon, aluminum, niobium and tantalum are preferred as metal components of metal oxides or hydroxides. Preferred are silicon, aluminum and niobium and combinations of silicon-aluminum, silicon-niobium, silicon-tantalum, silicon-aluminum-niobium and silicon-aluminum-tantalum. A coating material composite is used more preferably, containing 0.1 - 5% by weight of a solution or suspension of silicon alkoxide having 1 to 5 carbons and/or a product of polycondensation reaction of the said silicon alkoxide or polymethoxysiloxane or polyethoxysiloxane which is polycondensed by hydrolysis, as nonvolatile matter. With the use of the above-mentioned, the obtained photocatalyst film is excellent in transparency, uniformity and hardness.

It is possible to use a mixture of oxide or hydroxide sols of one or two or more metals selected from silicon, aluminum, niobium and tantalum as metal components of metal oxide or hydroxide sols, with zirconium or tin compounds. A photocatalyst film formed with the said coating material containing the above-mentioned components is improved in adhesion after immersed in an aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate for 24 hours. When a specific surface area of the oxide or hydroxide sols is

50 m/g or more, and more preferably 100 m/g or more, when the sols are dried at 150 DEG C, a thin film obtained is highly adhesive, is improved in catalytic activity and keeps excellent adhesiveness even after immersed in an aqueous alkaline solution. In practical use mixed sols or composite oxide sols produced by a method such as coprecipitation can be used. It is preferable to make a composite with a photocatalyst by mixing uniformly in a form of sol or mixing in a stage of starting materials before preparing sols make a composite with a photocatalyst.

Methods to prepare sols are hydrolysis of metal salts, decomposition by neutralization, ion exchange, hydrolysis of metal alkoxides and the like. Any of the methods can be used if photocatalyst powder is uniformly dispersed in a sol. The presence of a large quantity of impurities in a sol gives a bad effect on the adhesiveness and catalytic activity of a photocatalyst. Sols with few impurities are preferred.

A compound represented by Formula [I]

"Formula [I]" MO_xLy where M, x, L and y are as defined above, or a mixture thereof is preferably used as a zirconium or tin compound added to a photocatalyst coating material.

Examples of compounds of Formula [I] are zirconium oxide, zirconium oxynitrate, zirconium oxychloride, hydrated zirconium oxide, zirconium oxyhydroxide, hydrated zirconium oxynitrate, hydrated zirconium oxychloride, zirconium carbonate, zirconium oxalate, zirconium acetate, zirconium tetraisopropoxide, zirconium tetrabutoxide, zirconium dibutoxide acetylacetate, zirconium dibutoxide lactate, hydrolysates of zirconium tetrabutoxide, hydrolysates of zirconium tetraisopropoxide, tin oxide, hydrated tin oxide, tin hydroxide, tin acetate, tin oxalate, tin tetramethoxide, tin tetraethoxide, thin tetraisopropoxide, tin tetrabutoxide, tin dibutoxide acetylacetate, hydrolysates of tin tetrabutoxide and hydrolysates of tin tetraisopropoxide.

One or two or more compounds selected from the group consisting of oxides, hydrated oxides, oxynitrates, hydrated oxynitrates, alkoxides of 1 - 4 carbons and hydrolysates of the said alkoxides are preferably used as zirconium or tin compounds added to the photocatalyst coating material. A coating material can be obtained to produce a targeted photocatalyst-carrying structure with better alkali resistance. These compounds may be added to a photocatalyst coating material by mixing with a sol or solution of metal oxide or hydroxide which is used together with a photocatalyst, by mixing with a sol or solution for forming a photocatalyst or by any other methods able to uniformly add into a photocatalyst coating material.

Organic carbon components, if contained in a zirconium or tin compound, are decomposed by oxidation due to photocatalytic action. An amount of the organic carbon components is small, for the zirconium or tin compounds in the photocatalyst material are less than 3% by weight in conversion to the weight of metal oxide. Such decomposing organic carbons are thus decomposed to dissipate by ultraviolet radiation outdoors, giving no practical problems. If zirconium or tin compounds are contained 3% by weight or more in conversion to the weight of metal oxide in a photocatalyst material, the surface of a photocatalyst of titanium oxide is covered so as to reduce photocatalytic activity extremely or targeted photocatalyst effect is not attained until the decomposition of contained decomposing components by oxidation is over. On the other hand, with an addition of less than 0.02% by weight, the alkali resistance of the obtained photocatalyst-carrying structure is insufficient. An addition of 0.02% by weight or more is preferred.

Furthermore, the content of the zirconium or tin compounds in a photocatalyst coating material is preferably 0.02 - 1% by weight in conversion to the weight of metal oxide because photocatalyst transparency is improved and Haze percentage is below 5% as shown in Examples.

When 0.1 - 5% by weight, to the whole photocatalyst coating material, of a silicon-modified resin or silane coupler is added to the photocatalyst material, the obtained photocatalyst coating material is excellent in stability and particularly in long-term storage as well as a photocatalyst film adheres well, while the produced photocatalyst-carrying structure keeps high catalytic activity after a film is formed.

Commercially available silicon-acrylic resins or silicon-epoxy resins can be used as the silicon-modified resin. Either a resin dissolved in a solvent or emulsion dispersed in water can be also used. Compounds represented by General Formula: RSi(X)_3 or $(\text{R})_2\text{Si(X)}_2$, wherein R is an organic group and X is chlorine or an alkoxy, can be used as silane couplers. Examples of R in the formulae are methyl, ethyl, vinyl, gamma -glycidoxypropyl, gamma -methacryloxypropyl, gamma -(2-aminoethyl) aminopropyl, gamma -chloropropyl, gamma -mercaptopropyl, gamma -aminopropyl and gamma -acryloxypropyl. A compound can be used when X is an alkoxy of 1 - 5 carbons such as methoxy, ethoxy and beta -methoxyethoxy in addition to chlorine.

It is preferable to add 0.1 - 5% by weight of a silicon-modified resin or silane coupler, as solid matter, to

a photocatalyst coating material. An effect is weak on increasing adhesiveness after a boiling water test is carried out if added less than 0.1% by weight. If added more than 5% by weight, photocatalytic activity is reduced. A silicon-modified resin or silane coupler may be added in various ways such as adding into a photocatalyst sol solution or adding into a solution of metal oxide or hydroxide sol added together with a photocatalyst. An addition of a silicon-modified resin of emulsion type into the above-mentioned sol solution is particularly preferred because photocatalyst adhesion is strengthened with hardly decreasing photocatalytic activity. There are no problems if additives such as cross-linking agent are contained.

A photocatalyst of any form, such as powder, sol or solution, can be used in the present invention, if it adheres firmly on a substrate and has photocatalytic activity when dried at the drying temperature of a photocatalyst coating material. Photocatalyst transparency is improved and linear transmittance becomes high when a photocatalyst sol of 5 - 40 nm in particle diameter, preferably 5 - 10 nm, is used. Photocatalyst sols are particularly preferred when applied onto glass substrates or plastic moldings that need transparency. A transparent photocatalyst such as that mentioned above is also preferred to apply onto a colored or pattern-printed ground carrier so as not to damage the color or pattern.

Examples of photocatalysts used in photocatalyst coating materials in accordance with this invention are TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CdS , GaP , InP , GaAs , BaTiO_3 , K_2NbO_3 , Fe_2O_3 , Ta_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 , NiO , Cu_2O , SiC , SiO_2 , MoS_2 , InPb , RuO_2 and CeO_2 , and metals such as Pt , Rh , RuO_2 , Nb , Cu , Sn , Ni and Fe and oxides of these metals which are added to the said photocatalysts. Among them, a photocatalyst containing titanium oxide as a main component is most suitable from the viewpoint of catalytic activity, stability and cost.

The photocatalyst mentioned above is desirable to be a water-dispersible sol of 5 - 40 nm in diameter of crystal particles in order to disperse it into a coating material uniformly for better adhesiveness after coating. A preferred amount of a photocatalyst in a photocatalyst coating material is 0.5% by weight or more and 10% by weight or less, as solid matter, to the coating material. Photocatalytic activity is low if an amount of less than 0.5% by weight is added. The more a photocatalyst is added, the higher the catalytic activity. An amount of 10% by weight or less is preferred from the viewpoint of adhesiveness.

It is possible to use water alone as a solvent for a photocatalyst coating material. Alcohol may be added to improve wettability to the substrate and drying speed. An addition of a large quantity of alcohol is not good since the dispersibility of a sol of titanium oxide or metal oxide is lowered to cause precipitation easily. A range between 100/0 to 20/80 in a ratio by weight of water/alcohol is preferably used. A proper mixing ratio should be selected depending on conditions such as a coating method employed, quality of a substrate used and drying temperature. Alcohol such as methanol, ethanol, n-propanol and isopropanol, which can be mixed with water at an arbitrary ratio, can be preferably used alone or as a mixture thereof.

For the purposes of improving the dispersibility and stability of components in a coating material and forming a uniform film when applied, it is desirable to further add 0.0001 - 1% by weight of a surface active agent to the photocatalyst coating material. An amount of a surface active agent added greatly differs depending on a surfactant used. An addition of less than 0.0001% by weight may result in non-uniform film or precipitation in the coating material due to poor effect on improvement of dispersibility and stability. On the other hand, if added more than 1% by weight, the quantity of a surfactant is too large. Catalytic activity is greatly decreased and alkali resistance is reduced. Commercially available surface active agents can be used. Preferred are surfactants containing no metal ions such as non-ionic polyoxyethylene, polyoxypropylene, glycol ester and glycerol ester, aliphatic amines and amides and fluorine surfactants.

A photocatalyst-carrying structure with excellent durability according to the present invention has a structure with an adhesive layer between a photocatalyst layer obtained by applying and drying the above-mentioned photocatalyst coating material and a carrier. The adhesive layer between the photocatalyst layer and carrier protects the substrate carrier from deterioration due to photocatalytic action and strongly adheres the photocatalyst layer onto the carrier. The adhesive layer itself resists to deterioration due to photocatalytic action.

Materials used for the adhesive layer are silicon-modified resins such as acrylic-silicon resins containing 2 - 60% by weight of silicon, epoxy-silicon resins and polyester-silicon resins; resins containing 3 - 60% by weight of polysiloxane; or resins containing 5 - 40% by weight of colloidal silica. These resins are suitable to adhere a photocatalyst strongly and to protect a carrier from the photocatalyst. Adhesion with the photocatalyst layer is poor and the photocatalyst layer is easily exfoliated due to the deterioration of the adhesive layer by the photocatalyst when a silicon-modified resin, such as an acrylic-silicon resin, containing less than 2% by weight of silicon, a resin containing

less than 3% by weight of polysiloxane or a resin containing less than 5% by weight of colloidal silica is used. Adhesion between the adhesive layer and carrier is poor and wear resistance is bad because of low hardness of the adhesive layer if a silicon-modified resin, such as an acrylic-silicon resin, containing more than 60% by weight of silicon is added. The photocatalyst is easily exfoliated from the carrier since the adhesive layer becomes porous or adhesion between the carrier and adhesive layer becomes poor if a resin containing more than 60% by weight of polysiloxane or a resin containing more than 40% by weight of colloidal silica is added.

Silicon can be introduced into a resin by various methods such as an ester exchange reaction, graft reaction using silicon macromers or reactive silicon monomers, hydrosilylation reaction and block copolymerization, when a resin used for the adhesive layer is a silicon-modified resin, such as an acrylic-silicon resin, epoxy-silicon resin or polyester-silicon resin. A silicon-modified resin obtained by any of the said methods can be used as an adhesive layer resin. Examples of silicon introducing resins are acrylic, epoxy, polyester, alkyd and urethane. Among them, acrylic, epoxy and polyester resins are most suitable in terms of forming film, toughness and adhesion with a carrier. These resins can be used either by dissolving in a solvent or in the form of emulsion. There are no problems if additives such as cross-linking agents are added.

When an adhesive layer resin contains polysiloxane which is a hydrolysate of silicon alkoxide having an alkoxy of 1 - 5 carbons or a product produced from the said hydrolysate, a photocatalyst-carrying structure is obtained with improved adhesiveness and durability. If the number of carbons of the alkoxy group of silicon alkoxide exceeds 6, compounds become expensive. Besides, a hydrolysis speed of the silicon alkoxide is very slow so that it is difficult to harden polysiloxane in the resin. As a result adhesiveness and durability become poor. Polysiloxane obtained by hydrolyzing a silicon alkoxide containing chlorine partially can be used. The use of polysiloxane containing a large quantity of chlorine results in corrosion of the carrier or poor adhesiveness due to impurity chlorine ions.

Preferred polysiloxane compounds to be used are those represented by Formula [II]
 "Formula [II]" $\text{SiCln1(OH)n2R1n3(OR2)n4}$ wherein R1 is an alkyl of 1 - 8 carbons, which may be substituted by amino, carboxyl or chlorine, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, s-butyl, t-butyl, hexyl, octyl, aminomethyl, aminoethyl, carboxymethyl, carboxyethyl, chloromethyl, chloroethyl and chloropropyl; and R2 is an alkyl of 1 - 8 carbons such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, s-butyl, t-butyl and hexyl or an alkyl of 1 - 8 carbons and substituted by an alkoxy group such as methoxymethyl, ethoxymethyl, propoxymethyl, isopropoxymethyl, butoxymethyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, propoxyethyl, methoxypropyl and methoxybutyl. n1, n2 and n3 are 0, 1 or 2, n4 is an integer between 2 and 4 and $n1 + n2 + n3 + n4 = 4$.

Preferred examples of silicon alkoxides of Formula [II] are Si(OCH3)4 , Si(OC2H5)4 , Si(OC3H7)4 , Si(OC4H9)4 , Si(OC5H11)4 , Si(OC6H13)4 , SiCH3(OCH3)3 , SiCH3(OC2H5)3 , SiCH3(OC3H7)3 , SiCH3(OC4H9)3 , SiCl(OCH3)3 , SiCl(OC2H5)3 , SiCl(OC3H7)3 , SiCl(OC4H9)3 , SiCl(OC6H13)3 , SiCl(OH)(OCH3)2 , SiCl(OH)(OC2H5)2 , SiCl(OH)(OC3H7)2 , SiCl(OH)(OC4H9)2 , SiCl2(OCH3)2 and SiCl2(OC2H5)2 .

There are various methods to introduce polysiloxane into a resin. For example, a silicon alkoxide monomer is mixed with a resin solution and hydrolyzed with moisture in the air when an adhesive layer is formed, and a product of partially hydrolyzed silicon alkoxide is mixed with a resin beforehand and hydrolyzed with moisture in the air when an adhesive layer is formed. Any methods able to mix with a resin uniformly can be employed. A small amount of an acid or base catalyst can be added to change the hydrolysis speed of silicon alkoxide. Polysiloxane of 3 - 60% by weight is preferably added to a resin in order to strongly adhere a photocatalyst layer onto a carrier. An amount of 3 - 40% by weight is particularly preferred to improve alkali resistance. Polysiloxane can be introduced into any resin such as an acrylic resin, acrylic-silicon resin, epoxy-silicon resin, polyester-silicon resin, silicon-modified resin, urethane resin, epoxy resin, polyester resin and alkyd resin. Silicon-modified resins including an acrylic-silicon resin, epoxy-silicon resin, polyester-silicon resin and a mixture of these resins are most suitable in terms of durability and alkali resistance.

Colloidal silica of smaller than 10 nm in particle diameter is preferred when a resin containing colloidal silica is used for an adhesive layer. If larger than 10 nm, the resin in the adhesive layer is easily deteriorated by the photocatalyst and adhesion between the photocatalyst and adhesive layers becomes poor. The simplest method to introduce the said colloidal silica into a resin is to mix a resin solution with a colloidal silica solution, followed by applying and drying to form a protective film. In addition, a product synthesized by polymerizing a resin with dispersed colloidal silica can be used. Colloidal silica may be treated with a silane coupler in order to improve the adhesiveness and dispersibility between colloidal silica and a resin.

An amount of colloidal silica to add to a resin is preferably 5 - 40% by weight in order to strongly adhere a photocatalyst layer onto a carrier. To improve alkali resistance, 5 - 20% by weight is particularly preferred. Colloidal silica can be introduced to any resin such as an acrylic resin, acrylic-silicon resin, epoxy-silicon resin, silicon-modified resin, urethane resin, epoxy resin, polyester resin and alkyd resin. Silicon-modified resins including an acrylic-silicon resin, epoxy-silicon resin or polyester-silicon resin are most suitable in terms of durability and alkali resistance. Any type of colloidal silica can be used, for example, silica sol obtained by cation exchange of an aqueous solution of sodium silicate or silica sol produced by the hydrolysis of silicon alkoxide.

In case a resin containing colloidal silica or polysiloxane is used for the adhesive layer, the colloidal silica or polysiloxane is preferred to be smaller than 10 nm in particle diameter. If larger than 10 nm, dispersibility becomes poor and the light transmittance of the adhesive layer is decreased. Thus the whole light transmittance through the adhesive and photocatalyst layers altogether at a wavelength of 550 nm may be below 70%.

A photostabilizing agent and/or ultraviolet absorbent can be mixed into an adhesive layer resin for the purpose of controlling deterioration by photocatalytic activity. Hindered amine compounds are good at using as photostabilizing agents. Other agents can be also used. Triazole compounds can be used as ultraviolet absorbents. An amount to add to the resin is 0.005% by weight or more and 10% by weight or less, preferably 0.01% by weight or more and 5% by weight or less. Treatment of the surface of the adhesive layer with a silane or titanium coupler may improve the adhesion with the photocatalyst layer.

Examples of methods to adhere an adhesive layer onto a carrier are coating a resin solution by such a method as printing, sheet molding, spray blowing, dipping and coating or spin coating, followed by drying. In general drying temperature is preferably 50 DEG C or above and 300 DEG C or below though it differs depending on a type of solvent or resin used. An adhesive layer is desirably 0.1 μm or thicker and 20 μm or thinner for the purpose of attaining good adhesion with a photocatalytic layer. If the adhesive layer is thinner than 0.1 μm , an action to adhere the photocatalyst layer strongly becomes weak. There are no particular problems if thicker than 20 μm . A layer of thicker than 20 μm has few advantages in consideration to practical coating processes.

A photocatalyst coating material of this invention can be applied onto a carrier with an adhesive layer, which is produced according to the method mentioned above, in order to form a photocatalyst film. It can be done by an ordinary coating method such as dipping, bar coating, spray blowing, screen printing, gravure printing, roll coating, transcription printing, doctor blading, brush coating and spin coating. Drying temperature at applying a photocatalyst coating material is preferably 50 DEG C or above and 300 DEG C or below, though it differs depending on a carrier material used.

The thicker the photocatalyst coating film obtained by using a photocatalyst coating material of the present invention, the higher photocatalytic activity is. However, there is hardly any change in the activity if it is thicker than 5 μm . A thinner coat transmits more light and the catalyst layer becomes inconspicuous, being thus preferred. If the film is thinner than 1 μm , ultraviolet rays utilized by the photocatalyst passes through. High catalytic activity cannot be accomplished. A photocatalyst layer with more than 70% of the whole light transmittance at the wavelength of 550 nm is obtained when a photocatalyst layer is made 0.1 μm or thicker and 5 μm or thinner and photocatalyst particles of smaller than 40 nm in diameter of crystal particle and a gel of metal oxide or hydroxide with a specific surface area of 100 m^2/g or more are used. If a structure carrying a photocatalyst layer has more than 70% of the whole light transmittance at the wavelength of 550 nm, visible rays transmitting through the structure can be used as lighting in case a transparent carrier is used. Even if a carrier is opaque, a structure of the present invention is useful in decoration since any patterns on the carrier are not damaged.

A photocatalyst film can be formed with the photocatalyst coating material on a carrier of any complex shape such as particle, film, plate, tube, fiber and net. The photocatalyst coating material of the present invention may have poor adhesion, if used alone, depending on a substrate used. An adhesive layer can be set between the substrate and the photocatalyst layer. With the adhesive layer, a photocatalyst-carrying structure can be produced with excellent adhesiveness and high photocatalytic activity as well as excellent durability so as to be used outdoors. In particular, a photocatalyst-carrying structure with both excellent adhesiveness and high photocatalytic activity can be produced by applying a resin such as a silicon-modified resin, a resin containing polysiloxane or a resin containing colloidal silica, as an adhesive layer between a photocatalyst layer and carrier, on various general-purpose plastic substrates such as polyester, polyurethane, acrylic, nylon and PVC.

A substrate is preferably 10 μm or more in size in order to strongly adhere a photocatalyst layer onto the substrate with the photocatalyst coating material of this invention. Organic polymers, which cannot

be heated when a photocatalyst is adhered, and metals, which are easily oxidized to corrode by heat or water, can be used to produce a structure with a photocatalyst by applying the photocatalyst coating material. A carrier whose surface is treated by corona discharge or with a primer can be also used to improve the adhesion between the photocatalyst layer and carrier.

The photocatalyst coating materials of this invention as well as photocatalyst carrying structures according to the present invention and produced by using the said coating material are preferably used on easily soiled surfaces, such as interior/exterior paints for buildings, outside mortar walls of buildings, aluminum frames, braided door braids, aluminum exterior panels, wall papers, window panes, window panes for transport vehicles, blinds, curtains, carpets, indoor/outdoor lighting equipment, indoor/outdoor lighting lights, road lights, tunnel lights, sound-proof highway walls, guard rails, road signs, traffic signs, traffic lights, beacon lights, cones for road separation, adhesive sheets for reflection tapes, road reflection mirrors, lighthouse lights, fluorescent lights, black lights, xenon lamps, chemical lamps, paints for protecting ship bottom and fish nets from soiling, fillers for water treatment, PVC film for agricultural use, sheets to protect from weeds, shattering-resistant glass film, various cards, packs for packaging and packaging film, for the purpose of antifouling, sterilization, decomposition of attached dirt and decrease in the number of cleanings. This invention provides photocatalyst-carrying structures applicable particularly in an environment of high temperature and humidity or outdoors.

Best Mode for Carrying Out the Invention

This invention is further described in detail with reference to examples. The present invention is not restricted by the examples.

1) Evaluation of Photocatalytic Activity

A sample carrying a photocatalyst and of 70 mm x 70 mm in size was placed in a 4-liter Pyrex glass container. A mixed gas of air and aldehyde was introduced into the container so that aldehyde concentration was 500 ppm. The sample was irradiated with black light (FL 15BL-B, Matsushita Electric Industry Co., Ltd.) of 2mW/cm of ultraviolet intensity for 2 hours. The concentration of aldehyde gas in the container was measured by gas chromatography. Photocatalytic activity was evaluated based on an amount of decrease in the aldehyde concentration. Evaluation criteria follow:
Columns=2

Head Col 1: Aldehyde gas concentration after 2-hour irradiation

Head Col 2: Grade

Less than 50 ppmA

50 - 200 ppmB

200 - 300 ppmC

300 - 450 ppmD

More than 450 ppmE

2) Evaluation of Adhesiveness

Adhesiveness was evaluated according to the cross-cut Scotch tape test defined in JIS K5400. Cuts are 2 mm apart. The number of squares is 25. Scores were counted according to the criterion described in JIS K5400.

3) Alkali Resistance Test

Two test samples of 70 mm x 150 mm in size and carrying a photocatalyst were each coated with a commercially available tar epoxy paint on the surface and back face of the periphery of 5mm from the edge. They were sufficiently dried under prescribed conditions, immersed up to 120 mm from the bottom in a polyethylene beaker containing an aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate, and stood at room temperature for 24 hours. The samples were taken out, sufficiently washed with distilled water to remove attached aqueous solution of sodium carbonate, wiped lightly with absorbent

cotton and dried at room temperature for 2 hours. The portion contacted with the aqueous solution of sodium carbonate was compared visually with a non-treated sample according to the criterion defined in JIS K5400. Conditions for passing the test are that none of the two samples is swollen, cracked, peeled off, pinholed and softened, that the immersed solution is not turbid and has no color change and that the luster and color change of the test pieces are not much different from those of a non-treated piece.

4) Measurement of Whole Light Transmittance

Whole light transmittance of a sample carrying an adhesive layer and photocatalyst layer was measured at the wavelength of 550 nm by an automatically-recording spectrophotometer (U-4000, Hitachi Seisakusho Co., Ltd.) with reference to a carrier having no layers.

5) Evaluation of Durability

A sample carrying a photocatalyst layer was irradiated with black light of 3mW/cm of ultraviolet intensity for 500 hours in a thermo-hydrostat set to 40 DEG C and 90% R.H. Adhesiveness was measured according to the cross-cut Scotch tape test defined in JIS K5400 in order to evaluate durability. Scores are the same as those for adhesiveness.

6) Accelerated Weathering Test by Sunshine Carbon Arc Weather Meter

An accelerated weathering test by a sunshine carbon arc weather meter, defined in JIS K5400, was carried out using a meter, WEL-SUN-HCN of Suga Shikenki Co., Ltd. Test conditions were 500 hours, black panel temperature of 63 DEG C, 120-minute cycle and 18-minute raining. Three samples after the test were checked visually for swelling, cracking, exfoliating, whitening and surface changes in comparison with an original sample before the accelerated weathering test. Evaluation criteria are described below:

&lang&Evaluation Criteria&rang&

- A) All of the 3 test pieces have no changes.
- B) Slight changes are recognized on 1 - 2 pieces out of the 3 test pieces.
- C) Slight changes are recognized on all of the 3 test pieces or a big change is apparently recognized on 1 - 2 pieces.

An adhesiveness test was carried out by the cross-cut Scotch tape test with cuts of 2 mm apart according to the method defined in JIS K5440 before and after the accelerated weathering test was performed.

7) Pencil Hardness Measurement

Pencil hardness defined in JIS K5400 was measured using a pencil hardness tester (C221A, Yoshimitsu Seiki Co., Ltd.) with a weight of 1 kg. The trace was observed visually.

9) Antibacterial Test

A sample cut to 5-cm square was disinfected with 80% ethanol and sterilized by drying at 150 DEG C. Escherichia coli was cultured and diluted to prepare a solution of the concentration of 10/ml beforehand. On the surface of the sample was dropped 0.2 ml of the bacteria solution. Three sets of

four samples thus prepared were separately set in an incubator. A set was irradiated with black light (15W x 2 lights, distance from the light source: 10 cm), another set was irradiated with fluorescent lamps (15W x 2 lamps, distance from the light source: 10 cm) and the third was kept in the dark with no irradiation. After 1, 2, 3 or 4 hours, a sample was taken out and wiped with sterilized gauze, which was immersed in sterilized physiological saline beforehand, for removing the bacteria solution. The gauze used was placed in 10 ml of sterilized physiological saline and stirred sufficiently. The supernatant of the bacteria solution was planted in an agar culture in a Petri dish of 95 mm in diameter, which was sterilized in an autoclave beforehand, and cultured at 36 DEG C for 24 hours. Then the number of E coli colonies was counted. The same process as mentioned above was repeated to prepare reference samples except keeping under daylight. The number of E coli colonies counted was used as a standard to calculate a survival rate for each sample kept in the dark with no irradiation, irradiated with black light or irradiated with fluorescent lamps, after taken out at a prescribed time.

&lang&Examples&rang&

The following materials were used for carriers:

- (TA) Polyester film treated with primer
- (TB) Soda lime glass plate
- (TC) Rigid PVC sheet
- (TD) Transparent acrylic plate
- (TE) Aluminum plate

The following were used as polysiloxane to be contained in an adhesive layer:

- (PS-1) Silicon tetramethoxide monomer (Shin-etsu Kagaku Co., Ltd.)
- (PS-2) Polymethoxy siloxane (Colcoat Co., Ltd.; Trade name: Methyl Silicate 51)
- (PS-3) Polyethoxy siloxane (Colcoat Co., Ltd.; Trade name: Ethyl Silicate 40)

The following were used as colloidal silica to be contained in an adhesive layer:

- (KS-1) Trade name: Cataloid SI-350 (Shokubai Kasei Co., Ltd.), particle diameter: 7 - 9 nm
- (KS-2) Trade name: Snowtex ST-XS (Nissan Chemical Industry Co., Ltd.), particle diameter: 4 - 6 nm

The following were used as resin solutions for introducing polysiloxane or colloidal silica. The silicon content is written in conversion to the weight of SiO₂ in solid matter of the resin.

- (J-1) Xylene solution of acrylic-silicon resin with 3% by weight of silicon
- (J-2) Xylene isopropanol solution of acrylic-silicon resin with 10% by weight of silicon
- (J-3) Aqueous solution of acrylic-silicon emulsion resin with 3% by weight of silicon
- (J-4) Aqueous solution of acrylic-silicon emulsion resin with 10% by weight of silicon
- (J-5) Methyl ethyl ketone solution of epoxy-silicon resin with 3% by weight of silicon
- (J-6) Ethyl acetate solution of polyester-silicon resin with 3% by weight of silicon
- (J-7) Aqueous solution of acrylic emulsion resin

Polysiloxane or colloidal silica was mixed with a resin solution and the concentration was adjusted to give a solution for forming an adhesive layer. An adhesive layer was formed by a dipping method when a carrier was thinner than 2 mm or was other than a plate in shape. A baker applicator was used when a carrier was a plate in shape and was thicker than 2 mm. The adhesive layer was dried at 80 DEG C for the carriers of (TC) and (TD) and at 120 DEG C for other carriers.

The following were used as photocatalysts:

- (C-1) Titanium oxide fine powder (Nippon Aerosil Co., Ltd., Trade name: P-25, crystal particle: 27 nm in diameter)
- (C-2) Titanium oxide sol acidified with nitric acid (crystal particle: 8 nm in diameter)

The following sols of metal oxides or hydroxides were used as photocatalyst binders to adhere with a

photocatalyst and the following sol or compound solutions for zirconium or tin compounds as agents to give durability and particularly alkali resistance.

(Z-1) Silica sol: Shokubai Kasei Co., Ltd., Trade name - Cataloid SI-30, Specific surface area after drying at 150 DEG C: 180m/g.

(Z-2) Alumina sol: Nissan Chemical Industry Co., Ltd., Trade name - Alumina sol, Specific surface area after drying at 150 DEG C: 400m/g.

(Z-3) Niobium oxide sol: An aqueous solution of niobium oxalate (CBMM Co., Ltd.) was neutralized with 10% aqueous ammonia, dried at 150 DEG C, then deflocculated with an aqueous solution of diluted nitric acid. The deflocculated product was further dried at 150 DEG C and had a specific surface area of 60m/g.

(Z-4) Zirconia sol: Zirconium tetrabutoxide (TBZR; Nippon Soda Co., Ltd.) was hydrolyzed in ethanol, dried at 150 DEG C, heated at 200 DEG C - 350 DEG C and deflocculated with an aqueous solution of diluted nitric acid. The deflocculated product was further dried at 150 DEG C and had a specific surface area of 50 - 100m/g.

(Z-5) Tin oxide sol: A 1% aqueous solution of tin oxide (Wako Junyaku Co., Ltd.) was neutralized with an aqueous solution of 1N sodium hydroxide. The precipitate produced was separated by decantation, repeatedly washed with ion-exchanged water and dried. It was again dispersed in ion-exchanged water by ultrasonic dispersion equipment and stood alone for a day and a night. The supernatant was separated to give a solution of tin oxide sol containing 1% of solid matter. After this sol solution was dried at 150 DEG C, the specific surface area was 80 - 120m/g.

(Z-6) Zirconium oxynitrate-1: To a 10% ethanol solution of zirconium tetrabutoxide (TBZR, Nippon Soda Co., Ltd.) was added 61% nitric acid containing nitrate ions twice in mole the number of zirconium atoms. Water of half an amount of the resulting solution was added to complete hydrolysis. The organic portion was distilled under reduced pressure. The obtained solution was used as a zirconium oxynitrate solution.

(Z-7) Zirconium oxynitrate-2: Zirconium oxynitrate hexahydrate (Wako Junyaku Co., Ltd., pure reagent grade) was dissolved in water to make a 10% aqueous solution and heated for 12 hours to remove a half of the water at atmospheric pressure. The obtained solution was diluted with an equal amount of water for using as a zirconium oxynitrate solution.

The following solutions were used as a silicon alkoxide and silane couplers.

(S-1) Ethanol solution of 5% by weight of silicon tetraethoxide (Shin-etsu Kagaku Co., Ltd.)

(S-2) Ethanol solution of 5% by weight of silane coupler (Nippon Uniker Co., Ltd., Trade name: A-117)

(S-3) Aqueous solution of acrylic-silicon emulsion resin containing 3% by weight of silicon

Examples 1 - 25

A photocatalyst of (C-1) or (C-2), a metal oxide or hydroxide sol of (Z-1) to (Z-3) as a photocatalyst binder, a zirconium or tin compound solution of (Z-4) to (Z-7) as an agent to endow alkali resistance and a silicon compound of (S-1) to (S-3), and a surface active agent if necessary, were mixed by stirring in solvents shown in Table 1 for 30 minutes at room temperature.

Compositions of each component are shown in Table 1.

Examples 26 - 50

A coating material composite for an adhesive layer in Reference Examples 1 - 25 was applied and dried. A photocatalyst coating material shown in Examples 1 - 25 was then applied and dried to give a photocatalyst-carrying structure of 26 - 50.

A photocatalyst layer was formed by a dipping method when a carrier is thinner than 2 μ m or is other than a plate in shape. A bar coater was used when a carrier is a plate and the layer is thicker than 2 μ m

Table 2 shows compositions of adhesive and photocatalyst layers and thickness of each layer.

Table 3 shows compositions of adhesive-layer coating materials

The photocatalytic activity, adhesiveness, alkali resistance, the results of sunshine weather meter test, whole light transmittance and Haze percentage of the obtained photocatalyst-carrying structure are shown in Table 4.

Reference Examples

A resin solution of aforementioned (J-1) - (J-7), a silicon alkoxide or polysiloxane of (PS-1) - (PS-3) and colloidal silica of (KS-1) or (KS-2) were mixed by stirring in a solvent shown in Table 3 at room temperature for 30 minutes in order to prepare a coating material composite for an adhesive layer.

Comparison Example 9 is that a photocatalyst layer was adhered on a substrate without an adhesive layer. The photocatalyst layer did not adhere at all and exfoliated easily. The surface of polyester film was deteriorated after a durability test due to photocatalytic action. Holes and cracks were observed by a stereoscopic microscope.

In Comparison Examples 10 to 13 an amount of polysiloxane or colloidal silica was added too little or too much. In each case, the adhesiveness was poor after the tests of alkali resistance or sunshine weather meter.

In Examples 26 and 27 an acrylic-silicon resin was used as an adhesive layer and, as a photocatalyst layer, a composite consisting of 40 - 50% by weight of fine particles of titanium oxide P-25 (Nippon Aerosil Co., Ltd.), 40% by weight of silica sol shown in (Z-1) and 10 - 20% by weight of zirconium oxide sol was used. The results of the alkali resistance test as well as durability and accelerated weathering tests were good.

In Examples 28 to 32 an acrylic-silicon resin containing polysiloxane was used as an adhesive layer. The same starting material powder as that in Example 26 was used for a photocatalyst layer, but a type and quantity of a sol solution were changed to form a gel for making a composite. Catalytic activity was good. All properties of alkali resistance, durability and accelerated weathering were also good. When a polysiloxane-introduced resin was an acrylic-silicon resin containing 3% of silicon (Examples 28 and 29) or an acrylic-silicon resin containing 10% of silicon (Examples 30, 31 and 32), the test results of alkali resistance, durability and accelerated weathering were good.

In Examples 34 and 35 a rigid PVC sheet or transparent acrylic plate was used as a substrate. Products were obtained with good photocatalytic activity, adhesiveness, alkali resistance and durability.

Good products were obtained when a polysiloxane-introduced resin was an epoxy-silicon resin (Examples 33 and 36), a polyester-silicon resin (Example 34) or an acrylic resin (Example 42). To compare to these, as shown in Comparison Example 10, if polysiloxane content was more than 70% by weight, even though an acrylic-silicon resin containing polysiloxane was used as an adhesive layer, the photocatalyst layer did not adhere and exfoliated.

In Examples 38 to 43 a resin containing colloidal silica was used as an adhesive layer. The results of catalytic activity, alkali resistance, durability and accelerated weathering were good. The results were particularly very good when colloidal silica of very fine particles in diameter (KS-2) was used and a

colloidal-silica introduced resin was an acrylic-silicon emulsion (Examples 40 and 41).

To compare to the above, adhesiveness and durability became drastically bad when the content of colloidal silica in the adhesive layer was as much as 50% by weight (Comparison Example 11).

In Examples 34 to 37 a titania sol acidified with nitric acid (containing 10% by weight of titanium oxide) was used as a photocatalyst instead of using fine particles of titanium oxide (P-25, Nippon Aerosil Co., Ltd.). Silica sol (Shokubai Kasei Co., Ltd., Trade name: Cataloid SI-30), Alumina sol - 200 (Nissan Chemical Industry Co., Ltd.) and zirconia sol (Nippon Soda Co., Ltd.) were mixed together with the said photocatalyst, adjusted the pH to 1.5 and dispersed. A prescribed amount of a surface active agent was added to make a coating solution for an adhesive layer. An adhesive layer and photocatalyst layer were formed by bar coating. The results of adhesiveness, durability and alkali resistance were good. Photocatalytic activity was high even though the layer was thin. An addition of silicon alkoxide to a photocatalyst layer did not greatly reduce adhesiveness and durability.

In Examples 38, 39 and 41 a coating solution used for a photocatalyst layer was prepared by sufficiently heating an ethanol solution of silicon tetraethoxide or a silane coupler to mix with a solution of metal oxide sol, followed by dispersing a photocatalyst. A photocatalyst layer was coated over a carrier coated with an adhesive layer. Products obtained were excellent in alkali resistance, durability, pencil hardness and transparency.

Samples obtained in Examples 26 to 50, which underwent a durability test with black light in an environment of high temperature and humidity, alkali resistance test and accelerated weathering test by a sunshine carbon arc weather meter, were examined for photocatalytic activity by the same method as that used in the beginning based on an amount of photo-decomposed acetaldehyde. Each sample showed exactly the same value as the corresponding amount of decomposed acetaldehyde at the initial stage. The initial photocatalytic activity was maintained perfectly.

Antibacterial Evaluation

Samples of structures carrying a titanium-oxide were prepared by the same method as that used in Example 32. The samples underwent antibacterial evaluation by the aforementioned method. The results show that a survival rate of E coli was 92% an hour later, 91% 2 hours later and 91% 3 hours later when a sample was kept in a dark place without irradiation. When irradiated with black light, the survival rate was 52% after an hour, 29% after 2 hours and 11% after 3 hours. For those irradiated with fluorescent lamps the survival rate was 76% after an hour, 54% after 2 hours and 22% after 3 hours. The irradiated photocatalyst-carrying structures exhibited to be more antibacterial than those kept in the dark place.

Comparison Example 18

Liquid A was a solution comprising 100 parts of titanium oxide powder (Nippon Aerosil Co., Ltd., Trade name: P-25), 900 parts of isopropanol and 100 parts of zirconium tetrabutoxide (Nippon Soda Co., Ltd., TBZR). Liquid B was a solution consisting of 900 parts of isopropanol, 200 parts of ethanol and 100 parts of water. Liquid A was placed in a polyethylene beaker. Three pieces of nonwoven fabric (glass fiber nonwoven fabric SAS-030, Oribest Co., Ltd.) of 10 cm square were immersed in the beaker and shook by a shaker for 30 minutes in order to penetrate Liquid A into the nonwoven fabric pieces. The three pieces were taken out from Liquid A and immersed in Liquid B in an enameled beaker for 30 minutes. The fabrics were taken out from Liquid B and dried in a vacuum dryer for 8 hours at 60 DEG C and further at 150 DEG C at atmospheric pressure for an hour for preparing photocatalyst-carrying structures.

Cellophane tape was applied on the structures to test exfoliation. A large quantity of photocatalyst powder was attached on the sticky surface of the tape. Further these structures were immersed in an aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate for 24 hours, followed by washing with distilled water. The washing water became white turbid, which showed that the photocatalyst came off.

Examples 44 - 50

A zirconium oxynitrate solution of (Z-6) or (Z-7) was used. The test results are shown in Table 4. The obtained products had good photocatalytic activity, adhesiveness, alkali resistance and light transmittance. The Haze percentage was as low as less than 5% so as to be highly transparent.

As shown in the above examples, structures with excellent properties were obtained by applying a variety of coating methods such as bar coating, dipping, gravure printing or spraying for forming a coat when a film or plate of polymer, glass or metal was used as a substrate.

The whole light transmittance through both of the photocatalyst and adhesive layers of a photocatalyst-carrying structure at 550 nm was more than 70%, though depending on thickness of a photocatalyst layer. Products with good light transmittance were obtained. Some products were highly transparent with the Haze percentage of less than 5%.

Industrial Use

The photocatalyst-carrying structures of the present invention have very high photocatalytic activity thanks to the strong adhesion of a photocatalyst on a carrier. The carrier is not deteriorated due to photocatalytic activity. The photocatalyst does not come off. The structures can be used for a long period of time even if irradiated with light. The results of alkali resistance test are good. The adhesiveness is maintained well after an accelerated weathering test is carried out by a sunshine carbon arc weather meter. Thus photocatalyst-carrying structures applicable in an environment of high temperature and humidity or outdoors can be produced according to the present invention. In addition, a transparent layer letting visible rays passing through can be produced so that a catalyst can be coated on a patterned carrier without damaging the pattern. The photocatalyst-carrying structures keep excellent photocatalytic activity without damaging the decoration of a wide variety of carriers such as general-purpose resins and natural fibers.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Claims

1. A composite of photocatalyst coating material which contains a photocatalyst and a zirconium compound and/or a tin compound for endowing alkali resistance.
2. A composite of photocatalyst coating material according to Claim 1, in which the zirconium compound or tin compound is one of compounds represented by Formula [I]
"Formula [I]" MO_xL_y wherein M is zirconium or tin, x is 0, 1 or 2, L is a substituent selected from the group consisting of hydroxyl, nitrate, carbonate, ammonium, chlorine, carboxyl of 1 to 6 carbons, alkoxy of 1 to 6 carbons, glycol of 1 to 6 carbons and a group able to substitute the said alkoxy to form a metal chelate compound, y is 0 or an integer from 1 to 4 and $2x + y = 4$, or a mixture thereof.
3. A composite of photocatalyst coating material according to Claims 1 and 2, in which the zirconium compound or tin compound is a compound selected from the group consisting of zirconium or tin oxide, hydroxide, oxyhydroxide, oxynitrate, oxycarbonate, alkoxides of 1 to 4 carbons and hydrolysates of the said alkoxides, or a mixture thereof.
4. A composite of photocatalyst coating material containing the following components of (1) to (5) according to any of Claims 1 to 3:
 - (1) 0.0001 - 1% by weight of a surface active agent to the whole coating material;
 - (2) 0.5 - 10% by weight of a sol of oxide or hydroxide of metal selected from silicon, aluminum, niobium and tantalum or a mixture thereof as a photocatalyst binder, as solid matter, to the whole coating material;
 - (3) 0.02 - 3% by weight of a zirconium compound and/or tin compound for endowing alkali resistance, in conversion to the weight of metal oxide, to the whole coating material;
 - (4) 0.5 - 10% by weight of a photocatalyst, as solid matter, to the whole coating material; and
 - (5) water alone or a mixed solvent of water and alcohol within the range of 100/0 - 20/80 of water/alcohol ratio by weight.

5.A composite of photocatalyst coating material according to any of Claims 1 to 4, in which 0.02 - 1% by weight of a zirconium compound and/or a tin compound is contained in conversion to the weight of metal oxide, to the whole coating material.

6. A composite of photocatalyst coating material according to Claim 4 or 5, in which the sol of metal oxide or hydroxide is a hydrolysate of an alkoxide having at least an alkoxy group of 1 to 5 carbons and selected from silicon, aluminum, niobium and tantalum or two or more of the hydrolysates or products produced from the said hydrolysates and a specific surface area is 50 m/g or more when dried at 150 DEG C.

7.A composite of photocatalyst coating material according to any of Claims 4 to 6, in which 0.1 - 5% by weight of a silicon alkoxide having an alkoxy group of 1 to 5 carbons and/or polycondensation reaction products of the said silicon alkoxide is contained, as nonvolatile matter, to the whole photocatalyst coating solution.

8. A composite of photocatalyst coating material according to any of Claims 4 to 7, in which 0.1 - 5% by weight of a silicon-modified resin or silane coupler is contained to the whole coating material composite.

9. A composite of photocatalyst coating material according to any of Claims 1 to 8, in which the photocatalyst contains titanium oxide as a major component.

10.A composite of photocatalyst coating material according to any of Claims 1 to 9, in which the photocatalyst is a water-dispersible sol of titanium oxide of 5 - 40 nm in diameter of crystal particle.

11. A composite of photocatalyst coating material according to any of Claims 4 to 10, in which the alcohol is methanol, ethanol, n-propanol or isopropanol alone or a mixture thereof.

12. A photocatalyst-carrying structure of which an adhesive layer is placed between a photocatalyst layer and a carrier; and the photocatalyst layer contains a photocatalyst and a zirconium compound and/or a tin compound to endow alkali resistance.

13.A photocatalyst-carrying structure according to Claim 12, in which the adhesive layer is a silicon-modified resin containing 2 - 60% by weight of silicon, a resin containing 5 - 40% by weight of colloidal silica or a resin containing 3 - 60% by weight of polysiloxane which is a product of a polycondensation reaction of a compound represented by Formula [II]

"Formula [II]" $\text{SiCl}_n\text{In}_1(\text{OH})_n\text{R}_1\text{n}_2\text{R}_2\text{n}_3(\text{OR}_2)_n\text{n}_4$ wherein R1 is a C1 - C8 alkyl which may be substituted by amino, carboxyl or chlorine, R2 is a C1 - C8 alkyl substituted by an alkyl having 1 to 8 carbons or an alkoxy, n1, n2 and n3 are 0, 1 or 2, n4 is an integer from 2 to 4 and $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$; and the photocatalyst layer is a photocatalyst complex containing 2 - 30% by weight of a zirconium compound and/or tin compound, in conversion to the weight of metal oxide, to the whole photocatalyst layer, 15 - 85% by weight of a gel of metal oxide or hydroxide as solid matter to the whole photocatalyst layer and 5 - 75% by weight of a photocatalyst to the whole photocatalyst layer.

14. A photocatalyst-carrying structure according to Claims 12 and 13, in which the structure passes an alkali resistance test defined in JIS K5400 after the surface of the photocatalyst-carrying structure is contacted with an aqueous solution of 5% by weight of sodium carbonate at 20 DEG C for 24 hours.

15.A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 14, in which the zirconium compound and/or tin compound contained in the photocatalyst layer is a compound represented by Formula [I]

"Formula [I]" MO_xL_y wherein M is zirconium or tin, x is 0, 1 or 2, L is a substituent selected from the group consisting of hydroxyl, nitrate, carbonate, ammonium, chlorine, carboxyl of 1 to 6 carbons, alkoxy of 1 to 6 carbons, glycol of 1 to 6 carbons and a group able to substitute the said alkoxy group to form a metal chelate compound, y is 0 or an integer from 1 to 4, and $2x + y = 4$, or a mixture thereof.

16. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 15, in which the content of the zirconium and/or tin compound contained in the photocatalyst layer is 2 - 10% by weight, in conversion to the weight of metal oxide, to the whole photocatalyst layer.

17. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 16, in which the gel of the metal oxide or hydroxide contained in the photocatalyst layer is a metal oxide selected from the group of silicon, aluminum, niobium and tantalum or a hydroxide of one of the said metals or a mixture thereof;

and has a specific surface area of 50m/g or more.

18. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 17, in which the photocatalyst layer is formed using a photocatalyst-layer coating solution containing 0.1 - 5% by weight of silicon alkoxide with an alkoxy of 1 to 5 carbons and/or a polycondensation reaction product of the said silicon alkoxide, as nonvolatile matter, to the whole photocatalyst coating solution.

19. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 18, in which the silicon-modified resin in the adhesive layer is an acrylic-silicon resin, epoxy-silicon resin, polyester-silicon resin or a mixed resin thereof.

20. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 19, in which the polysiloxane contained in the polysiloxane-containing resin of the adhesive layer is a hydrolysate of silicon alkoxide having an alkoxy group of 1 to 5 carbons or a product produced from the said hydrolysate.

21. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 19, in which the colloidal silica contained in the colloidal silica-containing resin of the adhesive layer is smaller than 10 nm in particle diameter.

22. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 20, in which the adhesive layer is a silicon-modified resin containing polysiloxane.

23. A photocatalyst-carrying structure according to Claims 12 to 19 or 21, in which the adhesive layer is a silicon-modified resin containing colloidal silica.

24. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 23, in which the adhesive layer is 0.1 μm - 20 μm thick.

25. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 24, in which the photocatalyst layer is 0.1 μm - 20 μm thick.

26. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 25, in which the whole light transmittance through both of the adhesive and photocatalyst layers at the wavelength of 550 nm is more than 70%.

27. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 26, in which adhesiveness gains 6 points or more by a cross-cut Scotch tape test defined in JIS K5400 after irradiating with black light of 3mW/cm of ultraviolet intensity at 40 DEG C and 90% R.H. for 500 hours.

28. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 27, in which the carrier is in the shape of particle, film, plate, tube, fiber or net.

29. A photocatalyst-carrying structure according to any of Claims 12 to 28, in which a carrier material is organic polymer or metal.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - I2



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 1/00, 5/00, B01J 35/02</p>	<p>AI</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/15600</p> <p>(43) 国際公開日 1998年4月16日(16.04.98)</p>						
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03590</p> <p>(22) 国際出願日 1997年10月7日(07.10.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/286002</td> <td>1996年10月8日(08.10.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/303608</td> <td>1996年10月29日(29.10.96)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 木村信夫(KIMURA, Nobuo)(JP/JP) 吉本哲夫(YOSHIMOTO, Tetsuo)(JP/JP) 〒250-02 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		特願平8/286002	1996年10月8日(08.10.96)	JP	特願平8/303608	1996年10月29日(29.10.96)	JP	<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平8/286002	1996年10月8日(08.10.96)	JP						
特願平8/303608	1996年10月29日(29.10.96)	JP						
<p>(54)Title: PHOTOCATALYTIC COATING COMPOSITION AND PHOTOCATALYST-BEARING STRUCTURE</p> <p>(54)発明の名称 光触媒コーティング剤組成物及び光触媒担持構造体</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A photocatalyst-bearing structure usable particularly under a high-temperature and high-humidity environment and an outdoor environment where alkali resistance is required; and a photocatalytic coating composition for the preparation of the structure. The composition is characterized by comprising a photocatalyst and a zirconium compound and/or a tin compound for imparting alkali resistance. The structure comprises an adhesive layer provided between a photocatalyst layer and a carrier, characterized in that the photocatalyst layer comprises a photocatalyst and a zirconium compound and/or a tin compound for imparting alkali resistance.</p>								

(57) 要約

本発明は、特に高温多湿の環境下や耐アルカリ性が要求される屋外環境でも使用可能な光触媒担持構造体及び該構造体を製造するための光触媒コーティング剤組成物である。光触媒コーティング剤組成物は光触媒および、耐アルカリ性付与のためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有することを特徴とする。光触媒担持構造体は、光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、光触媒層が光触媒、および耐アルカリ性を付与するためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有するものであることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュー・ジーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

明 細 書

光触媒コーティング剤組成物及び光触媒担持構造体

技術分野：

本発明は、防汚、浄水、脱臭、殺菌、排水処理、水分解、藻の成育抑制及び各種化学反応等に用いられる光触媒担持体、及び該光触媒担持体を製造するためのコーティング剤組成物に関する。特に、高温多湿の環境下や耐アルカリ性が要求される屋外環境でも使用可能な光触媒担持体及び光触媒コーティング剤に関する。

背景技術：

光触媒を担持する担体材質は種々提案されている。例えば、(A) ニトロセルロース、ガラス、ポリ塩化ビニル、プラスチック、ナイロン、メタクリル樹脂、ポリプロピレン等光透過性物質（特開昭 62-66861）、(B) ポリプロピレン繊維、セラミック（特開平 2-68190）、(C) ガラス、セラミック、ナイロン、アクリル、ポリエステル（特開平 5-309267）等がある。しかし、これらの材質の中で有機物を主体とするものは、光触媒を担持するとその触媒作用により有機物が分解されたり劣化したりすることが報告されており、耐久性に問題があった（大谷文章、高分子加工 42 巻、5 号、P 18（1993）、清野 学著、“酸化チタン” 技報堂、P 165）。

また、担体材料が、ガラスやセラミック等の無機物の場合には、光触媒を担持するために有機高分子樹脂を接着剤に用いると、光触媒粒子表面が樹脂により被覆されるために触媒活性が低下するばかりか、この樹脂が光触媒作用により分解劣化を起こして光触媒が剥離するなど、耐久性に問題が生じた。

そこで、担体材料が耐熱性の無機物の場合には、有機物が全く残存しないスパッタリング法（特開昭 60-044053）、有機チタネートの塗布-焼成法（特開昭 60-118236）やチタニアゾルの吹き付け-焼成法（特開平 05-253544）等の方法が採用されている。しかし、これらの方法は、担体上での光触媒粒子の生成、結晶化及び担体との接着性を持たせるために、高温での焼成が必要であり、大面積の担持ができにくいばかりか、製造コストが非常に高いという問題があった。

また、光触媒をガラス繊維紙に担持するために、接着剤として金属酸化物ゾル

を用いる方法（特開平 5-309267）が提案されている。しかし、シリカゾル等の金属酸化物ゾルの接着力はファン・デア・ワールス力によるものである為に非常に弱く（ファインセラミックス 第 1 巻 p 216~223 1980）、接着性や耐アルカリ性が不十分であり、また、高温での焼き付け処理が必要であつたりして、熱分解を起こしやすい汎用樹脂を含む全ての担体に適用できるものではなかった。

一方、光触媒粉末をシリカや粘土鉱物等の金属酸化物ゲルに担持した例においては、担体の吸着剤としての効果によりプロピオンアルデヒドガスの光触媒分解反応が促進されるとした報告がある（シンポジウム”光触媒反応の最近の展開”予稿集、1994、光機能材料研究会、2-11、p. 39）。しかしながら、こうした金属酸化物ゲルの中に均一に分散させた光触媒を高い触媒活性を維持したまま、接着性及び耐アルカリ性に優れた光触媒担持体を得たと言う報告は皆無であつた。

また、光触媒をシリカ系の化合物、例えばシリカゾルやコロイダルシリカ、シリコンアルコキシドの加水分解生成物、ポリオルガノシロキサンなどを使用して担体に直接接着させようとする試みが多くなされている（特開平 4-174679 号公報、特開平 6-296874 号公報、特開平 7-171408 号公報）。しかし、いずれの場合も 5 重量%の炭酸ナトリウム水溶液に 24 時間接触させると表面の光触媒層が浸食されて剝離してしまい、JIS K5400 に規定された耐アルカリ性試験で不合格であつた。

その他、光触媒をフッ素樹脂で固定化する方法も提案されている（特開平 6-315614）。しかし、フッ素樹脂は高価であるばかりか、光触媒粒子を強固に接着するためには、触媒粒子表面の多くをフッ素樹脂で覆ってしまう事が必要であり、その結果、触媒活性は、粉末時に比べて低下してしまうという問題があつた。また、光触媒をフッ素樹脂やポリオルガノシロキサン等の難分解性結着剤と混合して基体に担持しようと試みた例（EP-0633064 号公報）があるが、接着性や耐アルカリ性等の実用上の課題の解決には不十分なものである。

更に、特開平 8-164334 号公報には、1~500 nm の酸化チタン微粒子と、シリコンテトラアルコキシドの部分加水分解生成物、及び溶媒とからなる

光触媒塗膜形成用組成物が開示されているが、この組成物を使用して成膜した光触媒膜を5重量%の炭酸ナトリウム水溶液に24時間浸した後では触媒膜の剝離が認められ、耐アルカリ性は不十分なものであった。

光触媒を担体上に担持して、屋外や高温多湿の環境で使用するために解決しなければならない課題としては次の3点が挙げられる。

すなわち、

1. 光触媒膜と担体との接着性が良好であること、
2. 光触媒膜の光触媒活性が担体上へ担持されることにより低下しないこと、
3. 担持された光触媒膜が長期にわたって接着強度を維持し、耐久性を保っていることである。

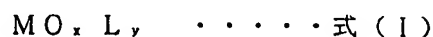
更に屋外環境で使用する場合には、外壁用塗料やコーティング剤などに要求されているように、耐アルカリ性が重要である。特に、外壁やその周辺で使用する場合は、コンクリートやモルタル、タイル目地から滲み出してくるアルカリ成分との接触は避けられないため、そうしたアルカリ水溶液に耐えることが必須である。従って、一般塗料のJIS規格であるJIS-K5400においても、5重量%炭酸ナトリウム水溶液を使用した耐アルカリ性試験が規定されている。本発明は、防汚、浄水、脱臭、殺菌、排水処理、水分解、藻の生育抑制、及び各種の化学反応に使用可能で、かつ上記の課題が解決可能な光触媒を担持した構造体および該構造体を製造するためのコーティング剤を提供することを目的とするものである。

発明の開示：

上述の課題を解決するために本発明に係わる光触媒コーティング剤組成物は、
(構成1) 光触媒および、耐アルカリ性を付与するためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有することを特徴とする光触媒コーティング剤組成物であり、

構成1の態様として、

(構成2) ジルコニウムまたは錫の化合物が、式(1)



(式中、Mはジルコニウムまたは錫原子を表し、xは0、1または2を表し、L

は、水酸基、硝酸基、炭酸基、アンモニウム基、塩素原子、炭素数1～6のカルボキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のグリコール基、及び該アルコキシ基と置換して金属キレート化合物を形成し得る置換基からなる群から選ばれる1種の置換基を表し、 y は0または1から4の整数を表し、かつ $2x + y = 4$ である。)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなるものであることを特徴とする構成とし、

構成1または2の態様として、

(構成3) ジルコニウム化合物または錫化合物が、ジルコニウムまたは錫の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、該アルコキシドの加水分解生成物、からなる群から選ばれた1種または2種以上の混合物であることを特徴とする構成とし、

構成1から3のいずれかの態様として、

(構成4) 下記の(1)から(5)の成分を含有することを特徴とする光触媒コーティング剤組成物とする構成とし、

(1) コーティング剤全体に対して0.0001～1重量%の界面活性剤

(2) 光触媒固着剤としての珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上の金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルを、コーティング剤全体に対して固形分として0.5～10重量%

(3) 耐アルカリ性付与剤としてのジルコニウムまたは錫の化合物を、コーティング剤全体に対して金属酸化物に換算して0.02～3重量%

(4) 光触媒をコーティング剤全体に対して固形分として0.5～10重量%

(5) 水/アルコールの重量比率が100/0～20/80の範囲の水単独もしくは水アルコールの混合溶媒

構成1から4のいずれかの態様として、

(構成5) ジルコニウムまたは錫の化合物を、コーティング剤全体に対して金属酸化物に換算して0.02～1重量%含有するものであることを特徴とする構成とし、

構成1から5のいずれかの態様として、

(構成6) 金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルが、 $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基

を少なくとも1個有する、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上のアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであり、かつ150℃で乾燥した時の比表面積が50 m²/g以上であることを特徴とする構成とし、

構成1から6のいずれかの態様として、

(構成7) 炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドおよび／または該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を、光触媒コーティング剤全体に対し、不揮発分として0.1～5重量%含むものであることを特徴とする構成とし、

構成1から7のいずれかの態様として、

(構成8) コーティング剤組成物全体に対して、0.1～5重量%のシリコン変性樹脂またはシランカップリング剤を含むものであることを特徴とする構成とし、

構成1から8のいずれかの態様として、

(構成9) 光触媒が、酸化チタンを主成分とするものであることを特徴とする構成とし、

構成1から9のいずれかの態様として、

(構成10) 光触媒が、結晶粒子径5～40 nmである酸化チタンの水分散性ゾルであることを特徴とする構成とし、

構成4から10のいずれかの態様として、

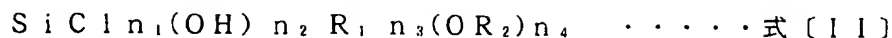
(構成11) コーティング剤組成物に使用するアルコールが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールの単独もしくは混合物からなるものであることを特徴とする構成とした。

本発明による光触媒コーティング剤を使用した光触媒担持構造体は、

(構成12) 光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、光触媒層が光触媒および、耐アルカリ性を付与するためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有するものであることを特徴とするものである。

そして、この構成12の態様として、

(構成13) 接着層が、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、または、式〔I1〕



〔式中、 R_1 は（アミノ基、カルボキシル基、または塩素原子で置換されていてよい）炭素数 1～8 のアルキル基、 R_2 は、炭素数 1～8 のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 n_1 、 n_2 及び n_3 は 0、1 または 2 を表し、 n_4 は 2 から 4 の整数を表し、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを 3～60 重量％含有する樹脂であり、光触媒層は、ジルコニウムの化合物および／または錫の化合物を、光触媒層全体に対して金属酸化物に換算して 2～30 重量％、金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルを、光触媒層全体に対して固形分として 15～85 重量％、及び光触媒を光触媒層全体に対して、5～75 重量％含む光触媒複合体であることを特徴とする構成とした。

また、構成 12 または 13 の態様として、

（構成 14）構造体において、5 重量％炭酸ナトリウム水溶液を 20℃で 24 時間、光触媒構造体表面に接触させた後に、JIS K5400 に規定された耐アルカリ性試験に合格するものであることを特徴とする構成とした。

構成 12 から 14 のいずれかの態様として、

（構成 15）光触媒層に含まれるジルコニウム化合物および／または錫化合物が、式〔I〕



（式中、 M 、 x 、 L 、 y は前記と同一の意味を表す。）で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなるものであることを特徴とする構成とし、

構成 12 から 15 のいずれかの態様として、

（構成 16）光触媒層に含まれるジルコニウム化合物および／または錫化合物の含有量が光触媒層全体に対して、金属酸化物に換算して 2～10 重量％であることを特徴とする構成とし、

構成 12 から 16 のいずれかの態様として、

（構成 17）光触媒層に含まれる金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルが、珪素、アルミニウム、ニオブウムおよびタンタラムからなる群から選ばれた金属の酸化物もしくは該金属の水酸化物の 1 種または 2 種以上であり、比表面積が 50 m

² /g以上のゲルからなるものであることを特徴とする構成とし、

構成12から17のいずれかの態様として、

(構成18) 光触媒層が、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドおよび/または該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を、光触媒コーティング剤全体に対し、不揮発分として0.1～5重量%含む光触媒層コーティング剤を使用して形成されるものであることを特徴とする構成とし、

構成12から18のいずれかの態様として、

(構成19) 接着層のシリコン変性樹脂が、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂またはそれらの混合樹脂であることを特徴とする構成とし、

構成12から19のいずれかの態様として、

(構成20) 接着層のポリシロキサンを含有する樹脂に含まれるポリシロキサンが、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする構成とし、

構成12から19のいずれかの態様として、

(構成21) 接着層のコロイダルシリカを含有する樹脂に含まれるコロイダルシリカの粒子径が、10nm以下であることを特徴とする構成とし、

構成12から20のいずれかの態様として、

(構成22) 接着層が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする構成とし、

構成12から19および21のいずれかの態様として、

(構成23) 接着層が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする構成とし、

構成12から23のいずれかの態様として、

(構成24) 接着層の厚さが、0.1μm～20μmであることを特徴とする構成とし、

構成12から24のいずれかの態様として、

(構成25) 光触媒層の厚さが、0.1μm～20μmであることを特徴とする構成とし、

構成 12 から 25 のいずれかの態様として、

(構成 26) 接着層と光触媒層とを合わせた波長 550 nm の全光線透過率が、70%以上であることを特徴とする構成とし、

構成 12 から 26 のいずれかの態様として、

(構成 27) 紫外線強度 3 mW/cm^2 のブラックライトの光を、温度 40°C 、相対湿度 90% の下で 500 時間照射した後での J I S K 5 4 0 0 に規定された碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上であることを特徴とする構成とし、

構成 12 から 27 のいずれかの態様として、

(構成 28) 担体形状が、粒状、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状であることを特徴とする構成とし、

構成 12 から 28 のいずれかの態様として、

(構成 29) 担体材料が有機高分子もしくは金属であることを特徴とする構成とした。

以上のような構成を有する本発明のコーティング剤を使用した光触媒担持構造体は、紫外線強度 3 mW/cm^2 のブラックライトの光を、温度 40°C 、相対湿度 90% のもとで 500 時間照射した後も、J I S K 5 4 0 0 の碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上を維持するような高い接着性を示し、また、サンシャインウェザーメーターによる促進耐候性試験において、試験時間 500 時間後でも、J I S K 5 4 0 0 の碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上を維持するような優れた耐候性を示す。更に、5 重量% の炭酸ナトリウム水溶液に 24 時間浸漬した後の J I S K 5 4 0 0 に規定された耐アルカリ性試験に合格するものであり、しかも何れの試料においても高い光触媒活性を示すことから、種々の用途に対して十分なその特性を発揮し得るものである。

本発明に係る光触媒コーティング剤中の金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルは、乾燥後に光触媒を基材に固着し接着させる効果を有する。また、この金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルは乾燥後には多孔質体となることから、得られる光触媒構造体に吸着性を付与し、光触媒活性を高める効果も有する。この金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルの光触媒コーティング剤中の含有量は、固形分と

して0.5～10重量%が好ましい。0.5重量%未満では、基材との接着が不十分となり、10重量%を超えると、光触媒活性が不十分となる。また、金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルの150℃で乾燥した時の比表面積は好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると接着性はより強固になり触媒活性も向上する。

金属の酸化物もしくは水酸化物の金属成分としては、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上の金属が好ましい。具体的には、珪素、アルミニウム、ニオブウム、珪素-アルミニウム、珪素-ニオブウム、珪素-タンタラム、珪素-アルミニウム-ニオブウム、珪素-アルミニウム-タンタラムなどの組み合わせが好ましい。更に、炭素数1～5のシリコンアルコキシドおよび/または、該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物、加水分解により重縮合させたポリメトキシシロキサンやポリエトキシシロキサンなどの溶液もしくは分散液を不揮発分として0.1～5重量%含むコーティング剤組成物も、より好ましく使用することができる。これらのものを使用した場合には、得られる光触媒膜は透明性、均質性、硬度に優れたものとすることができる。

また、金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルの金属成分として、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上の金属からなる酸化物もしくは水酸化物のゾルと、ジルコニウムまたは錫の化合物とを、混合して使用することもできる。これらを含む該コーティング剤を使用して成膜した光触媒薄膜は、5重量%の炭酸ナトリウム水溶液に24時間浸漬した後の付着性が高められている。これらの酸化物もしくは水酸化物のゾルの150℃で乾燥した時の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、接着性が高く、触媒活性も向上し、アルカリ水溶液に浸漬した後でも優れた接着性を有する薄膜が得られる。実際の使用に当たっては、ゾルを混合して得られる混合ゾルでも、共沈法などの方法で作られる複合酸化物ゾルを使用しても良い。光触媒との複合化には、ゾルの状態で均一混合するか、もしくは、ゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。

ゾルを調製する方法には、金属塩を加水分解する方法、中和分解する方法、イ

オン交換する方法、金属アルコキシドを加水分解する方法等があるが、ゾルの中に光触媒粉末が均一に分散された状態で得られるものであればいずれの方法も使用可能である。但し、ゾル中に多量の不純物が存在すると、光触媒の接着性や触媒活性に悪影響を与えるので、不純物の少ないゾルの方が好ましい。

光触媒コーティング剤中に添加するジルコニウムまたは錫の化合物としては、式(I)



(式中、M、x、L、yは前記と同一の意味を表す。)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなるものが好ましく使用できる。

式(1)で表される化合物の具体例としては、酸化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、水和酸化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、水和オキシ硝酸ジルコニウム、水和オキシ塩化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、碳酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムジブトキシドアセチルアセトナート、ジルコニウムジブトキシドラクテート、ジルコニウムテトラブトキシドの加水分解生成物、ジルコニウムテトライソプロポキシドの加水分解生成物、酸化錫、水和酸化錫、水酸化錫、酢酸錫、碳酸錫、錫テトラメトキシド、錫テトラエトキシド、錫テトライソプロポキシド、錫テトラブトキシド、錫ジブトキシドアセチルアセトナート、錫テトラブトキシドの加水分解生成物、錫テトライソプロポキシドの加水分解生成物などを挙げることができる。

この光触媒コーティング剤中に添加するジルコニウムまたは錫の化合物としては、酸化物、水和酸化物、オキシ硝酸塩、水和オキシ硝酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれた1種または2種以上の化合物がより好ましく使用でき、目的とする耐アルカリ性が一層優れた光触媒担持体を得られるコーティング剤とすることができる。これらの化合物の光触媒コーティング剤への添加方法としては、光触媒と共に使用する金属の酸化物や水酸化物のゾルや溶液と混合して添加する方法、光触媒を形成させるためのゾルや溶液と混合して添加する方法、その他光触媒コーティング剤中に均一に添加できる方法であればいずれの方法も採用できる。

このジルコニウムまたは錫の化合物が有機炭素成分を含有する場合は、光触媒作用による酸化分解を受けるものの、光触媒コーティング剤中での含有量は金属酸化物に換算して3重量%以下なので含有有機炭素分は少量である。従って、屋外等での紫外線照射によりそうした分解性の有機炭素成分は分解揮散してしまうため実用上問題とはならない。しかし、ジルコニウムまたは錫の化合物が光触媒コーティング剤中に金属酸化物に換算して3重量%以上含まれている場合は、光触媒である酸化チタンの表面が被覆されて光触媒活性が著しく低下したり、含有する分解性の成分の酸化分解が終了するまで目的とする光触媒効果は得られないといった問題が生ずる。一方、光触媒コーティング剤中に金属酸化物に換算して0.02重量%以下の添加では、得られる光触媒担持体の耐アルカリ性が不十分なので、0.02重量%以上の添加が望ましい。

更に、このジルコニウムまたは錫の化合物の光触媒コーティング剤中での含有量が、金属酸化物に換算して0.02～1重量%であると、光触媒の透明性が向上し、ヘイズ率も実施例に示すように5%以下となるため好ましい。

また、光触媒コーティング剤中にシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤を光触媒コーティング剤全体に対して、0.1～5重量%加えることによって、成膜後の光触媒担持体の高い触媒活性を維持したまま、光触媒膜の密着性、光触媒コーティング剤の安定性、特に長期保存性などに優れた特性のものが得られる。

シリコン変性樹脂としては、通常市販されているシリコン-アクリル系やシリコン-エポキシ系のものが使用可能であり、溶剤に溶解したものでもエマルジョンとなって水中に分散しているものでもいずれも使用可能である。また、シランカップリング剤としては、一般式： $\text{R-Si}(\text{X})_3$ や $(\text{R})_2\text{Si}(\text{X})_2$ など（但し、Rは有機性官能基を、Xは塩素原子またはアルコキシ基を示す。）で示されるものが使用可能である。式中、Rとしては、メチル基、エチル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基などがあり、Xとしては塩素原子以外にメトキシ基、エトキシ基、 β -メトキシエトキシ基などのC₁～

C₃ のアルコキシ基のものがいずれも使用可能である。

シリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加量は、固形分として光触媒コーティング剤中に 0.1～5 重量%加えることが望ましい。0.1 重量%未満では沸騰水試験後の付着性を高める効果が弱く、5 重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が生じる。シリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加方法としては、光触媒ゾルの液中へ添加する方法や、光触媒とともに添加する金属の酸化物もしくは水酸化物のゾル液中へ添加する方法など種々の方法が可能である。特に、エマルジョンタイプのシリコン変性樹脂を前記のゾル液中へ添加することにより、光触媒活性を殆ど低下させることなく光触媒の付着性を高めることができるので好ましい。また、架橋剤などの添加物が含まれていても何等問題はない。

本発明に使用される光触媒は、粉末状、ゾル状、溶液状など、光触媒コーティング剤の乾燥温度で乾燥した時に、基材と固着して光触媒活性を示すものであればいずれも使用可能である。ゾル状の光触媒を使用した場合には、粒子径が 5～40 nm、好ましくは 5～10 nm のものを使用すると、光触媒の透明性が向上し、直線透過率が高くなるため、透明性を要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に特に好ましい。また、下地の担体に色や模様が印刷されたものの場合には、こうした透明な光触媒を塗布すると下地の色や柄を損なうことがないので好ましい。

本発明に係わる光触媒コーティング剤に使用できる光触媒としては、TiO₂、ZnO、SrTiO₃、CdS、GaP、InP、GaAs、BaTiO₃、K₂NbO₃、Fe₂O₃、Ta₂O₅、WO₃、SnO₂、Bi₂O₃、NiO、Cu₂O、SiC、SiO₂、MoS₂、InPb、RuO₂、CeO₂、などおよび、これらの光触媒に Pt、Rh、RuO₂、Nb、Cu、Sn、Ni、Fe などの金属及びそれらの金属の酸化物を添加したものなどが使用できる。これらのうち、触媒活性、安定性、コストなどの点から酸化チタンを主成分とする光触媒が最も適している。

この光触媒をコーティング剤中へ均一に分散させ、塗布後の付着性を高めるためには、結晶粒子径が 5～40 nm である水分散性のゾルであることが望ましい。

。光触媒コーティング剤中の光触媒の含有量は、該コーティング剤に対して固形分として、0.5重量%以上10重量%以下が好ましい。0.5重量%以下の添加量では光触媒活性が低く、添加量が多量なほど触媒活性は高くなるものの、接着性の点から10重量%以下が好ましい。

光触媒コーティング剤に使用する溶媒としては、水の単独使用も可能であるが、下地基材への濡れ性や乾燥速度を上げるために、アルコールが添加されているのも良い。アルコールの添加量としては、多すぎると酸化チタンや金属酸化物などのゾルの分散性が低下して沈澱が生じ易くなるので好ましくない。具体的には、水／アルコールの重量比率で、100／0～20／80の範囲にあるものが好ましく使用でき、塗布方法、下地基材の材質、乾燥温度などによって適宜混合比率を選択するのが望ましい。アルコールを使用する場合の種類としては、水と任意の割合で混合可能なメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールの単独もしくは混合物が好ましく使用できる。

この光触媒コーティング剤には、更に含有成分の分散性や安定性の向上と塗布時の均一成膜を目的として、コーティング剤に対して0.0001～1重量%の界面活性剤を添加することが望ましい。界面活性剤の添加量は、使用する界面活性剤の種類によっても大きく異なるが、0.0001重量%以下の添加では分散性や安定性向上の効果に乏しく塗膜にムラが生じたりコーティング剤に沈澱が生じ易くなる。一方、1重量%以上の添加では界面活性剤の添加量が多すぎて、触媒活性が大きく低下したり、耐アルカリ性が低下する。使用できる界面活性剤の種類としては、市販されている種々のものが使用可能であるが、非イオン系のポリオキシエチレン系、ポリオキシプロピレン系、グリコールエステル系、グリセリンエステル系、脂肪族のアミンやアミド系などの金属イオンを含まないもの、またはフッ素系の界面活性剤が好ましく使用できる。

本発明における耐久性の優れた光触媒担持構造体は、前記光触媒コーティング剤組成物を塗布、乾燥して得られる光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有している。光触媒層と担体との間に設けた接着層は、下地の担体を光触媒作用による劣化から保護する作用と光触媒層を担体に強固に接着させる作用を有しており、また接着層自身が光触媒作用による劣化を受けにくいという特徴を有し

ている。

接着層の材質としては、シリコン含有量2～60重量%のアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、もしくは、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂を使用することができる。これらの樹脂は光触媒を強固に接着し、担体を光触媒から保護するのに適当である。シリコン含有量が2重量%未満のアクリル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有量が3重量%未満の樹脂、もしくは、コロイダルシリカ含有量が5重量%未満の樹脂では、光触媒層との接着が悪くなり、また、接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剝離し易くなる。シリコン含有量60重量%を超えるアクリル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着性が悪く、また、接着層の硬度が小さくなるために耐摩耗性が悪くなる。ポリシロキサン含有量が60重量%を超える樹脂、もしくは、コロイダルシリカ含有量が40重量%を超える樹脂では、接着層が多孔質となったり、担体と接着層との間の接着性が悪くなったりして、共に光触媒は担体より剝離し易くなる。

また、接着層樹脂が、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、またはポリエステル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂である場合、シリコンの樹脂への導入方法は、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等種々あるが、どのような方法で得られたものも使用できる。また、シリコンを導入する樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等を例示することができる。これらの内、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂が、成膜性、強靱性、担体との密着性の点で最も優れている。これらの樹脂は、溶剤に溶けたタイプであってもエマルジョンタイプであってもどちらでも使用できる。架橋剤などの添加物が含まれていても何等問題はない。

接着層樹脂がポリシロキサンを含有する場合、そのポリシロキサンが炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成した物であるときに、接着性及び耐久性がより向上した担持構造

体が得られる。シリコンアルコキシドのアルコキシ基の炭素数が6を超えると、高価であり、しかも、加水分解速度が非常に遅いので、樹脂中で硬化させるのが困難になり、接着性や耐久性が悪くなる。部分的に塩素を含んだシリコンアルコキシドを加水分解したポリシロキサンを使用することもできるが、塩素を多量に含有したポリシロキサンを使用すると、不純物の塩素イオンにより、担体が腐食したり、接着性を悪くする。

好ましく使用できるポリシロキサンとして、式〔I I〕で表される化合物が挙げられる。



ここで、 R_1 はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、アミノメチル、アミノエチル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、クロロメチル、クロロエチル、クロロプロピル基等の（アミノ基、カルボキシル基、または塩素原子で置換されていてもよい）炭素数1～8のアルキル基を表し、 R_2 は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基等の炭素数1～8のアルキル基、若しくはメトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、イソプロポキシメチル、ブトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル基等のアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表す。また、 n_1 、 n_2 及び n_3 は0、1または2を表し、 n_4 は2から4の整数を表し、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ である。

式〔I I〕で表されるシリコンアルコキシドの好ましい具体例としては、

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等を挙げることができる。

ポリシロキサンの樹脂への導入方法としては、シリコンアルコキシドモノマーの状態では樹脂溶液へ混合し、接着層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、前もって、シリコンアルコキシドを部分加水分解した物を樹脂と混合し、更に、接着層形成時に空気中の水分で加水分解する方法等種々あるが、樹脂と均一に混合できる方法なら、どのような方法の物でも良い。また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を変えるために、酸や塩基触媒を少量添加しても構わない。ポリシロキサンの樹脂への添加量は、担体に光触媒層を強固に接着させるためには3～60重量%が好ましいが、耐アルカリ性の向上のためには3～40重量%が特に好ましい。ポリシロキサンを導入させる樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等どのような物でも使用できるが、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂、またはそれらの混合樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性や耐アルカリ性の点で最も優れている。

接着層がコロイダルシリカを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカの粒子径は10nm以下が好ましい。10nm以上になると、接着層中の樹脂は光触媒により劣化し易くなるばかりか、光触媒層と接着層との接着も悪くなる。このコロイダルシリカを樹脂に導入する方法としては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液を混合後、塗布・乾燥して保護膜を形成する方法が最も簡便である。その他、コロイダルシリカを分散した状態で、樹脂を重合し、合成したものを使用することもできる。また、コロイダルシリカと樹脂との接着性および分散性を良くするために、シランカップリング剤でコロイダルシリカを処理して用いることもできる。

コロイダルシリカの樹脂への添加量は、担体に光触媒層を強固に接着させるためには5～40重量%が好ましいが、耐アルカリ性の向上のためには5～20重量%が特に好ましい。コロイダルシリカを導入させる樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等どのような物でも使用できるが、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエ

テルーシリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性や耐アルカリ性の点で最も優れている。コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換することにより得られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルであっても、どのようなものでも使用することができる。

接着層に使用する樹脂が、コロイダルシリカを含有する樹脂若しくはポリシロキサンを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカやポリシロキサンの粒子径は10 nm以下が望ましい。コロイダルシリカやポリシロキサンの粒子径が10 nmを越えるものであると、分散性が悪くなり、接着層の透光性が低下するため接着層と光触媒層の合計の波長550 nmの全光線透過率は70%以下となる場合が生ずる。

接着層樹脂には、光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することができる。使用することができる光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が良いが、その他の物でも使用可能である。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などが使用できる。添加量は、樹脂に対して、0.005 wt%以上10 wt%以下、好ましくは0.01 wt%以上5 wt%以下である。また、接着層上をシラン系もしくはチタン系カップリング剤で処理すると光触媒層との接着性が向上する場合がある。

接着層を担体に担持する方法としては、樹脂溶液を印刷法、シート成形法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等でコート、乾燥する方法を例示することができる。乾燥温度は、溶媒や樹脂の種類によっても異なるが、一般的に50℃以上300℃以下が好ましい。接着層の厚さは、光触媒層との良好な接着を得る目的のためには0.1 μm以上20 μm以下が望ましい。接着層の厚みが0.1 μm以下であると、光触媒層を強固に接着させる働きが弱くなる。一方、厚みが20 μm以上の場合は特に問題はないものの、実際の塗布加工を考慮すると20 μm以上にするメリットは少ない。

本発明の光触媒コーティング剤を、前記のようにして接着層を担持させた担体上へ塗布して光触媒膜を形成するには、ディップ法、バーコート法、スプレー吹き付け法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、転写印刷法、ドクターブレード法、刷毛塗り法、スピンコート法、などの通常のコート方法で

塗布する。光触媒コーティング剤塗布時の乾燥温度としては、担体材質によっても異なるが、50℃以上300℃以下が好ましい。

本発明の光触媒コーティング剤を使用して得られる光触媒塗布膜の厚みは厚い方が光触媒活性は高くなるが、5 μm 以上になるとほとんど変化はない。厚みが薄い方が透光性を示し、触媒層が目立たなくなるので好ましいが、厚さが、0.1 μm 未満になると光触媒が利用している紫外線をも透過してしまうために、高い活性は望めなくなる。従って、光触媒層の厚さを0.1 μm 以上5 μm 以下にし、しかも、結晶粒子径が40 nm以下の光触媒粒子および比表面積100 m^2/g 以上の金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルを用いると、波長550 nmの全光線透過率が70%以上の光触媒層が得られる。波長550 nmの全光線透過率が70%以上になるように担持した構造体は、透明な担体を使用する場合には透過した可視光線を照明として利用でき、また、担体が不透明な場合でも、担体上の柄を損なう事がないので装飾性の上でも有用となる。

担体の形状としては、粒状、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状等どのような複雑な形状にでも、この光触媒コーティング剤を使用して光触媒膜を設けることができる。本発明による光触媒コーティング剤は、単独では基材によっては接着性に劣る場合があるので、基材と光触媒層との間に接着層を設けることができる。接着層を設けることにより、優れた密着性と高い光触媒活性を兼ね備え、かつ屋外環境で使用しても耐久性に優れた光触媒担持構造体とすることができる。特に、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル、ナイロン、塩ビなどの各種の汎用プラスチック基材には、シリコン変性樹脂、ポリシロキサンを含有する樹脂、コロイダルシリカを含有する樹脂等を、光触媒と担体との間に接着層として塗布することにより、優れた密着性と高い光触媒活性を兼ね備えた光触媒担持構造体とすることができる。

また、本発明による光触媒コーティング剤を利用して基材に強固に担持することができる基材の大きさは10 μm 以上が好ましい。また、担持する時に熱をかけられない有機高分子体、熱や水などで酸化腐食し易い金属などにも、この光触媒コーティング剤により光触媒を設けた構造体は得られる。光触媒層と担体との密着性を良くするために、表面をコロナ放電処理やプライマー処理等をした担体

を用いることもできる。

本発明の光触媒コーティング剤および該コーティング剤を使用して得られる本発明の光触媒構造体は、建築用内装・外装塗料、建築物のモルタル外壁、アルミサッシ、網戸網、アルミ外装パネル、壁紙、窓ガラス、輸送体用窓ガラス、ブラインド、カーテン、カーペット、屋内・屋外照明器具、屋内・屋外照明灯、道路灯、トンネル灯、高速道路遮音壁、ガードレール、道路標識、交通標識、交通信号灯、標識灯、道路分離帯用コーン、反射テープ用粘着シート、道路反射鏡、燈台灯、蛍光灯、ブラックライト、キセノンランプ、ケミカルランプ、船底・漁網防汚塗料、水処理用充填剤、農ビフィルム、防草シート、飛散防止ガラスフィルム、各種カード、包装用パック、包装用フィルム等の汚れが付着し易い表面に、防汚、抗菌、付着汚れの分解、清掃回数の低減を目的とした使用に好適であり、特に高温高湿や屋外の環境下でも使用可能な光触媒担持体を提供できるものである。

発明を実施するための最良の形態：

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

1) 光触媒活性の評価法

大きさ70mm×70mmの光触媒を担持した試料を、容積4リットルのパイレックス製ガラス容器中に設置した。この容器中に空気とアルデヒドの混合ガスを、アルデヒド濃度が500ppmになるように加えた。担持試料に紫外線強度2mW/cm²のブラックライト(FL 15BL-B 松下電器(株)製)の光を2時間照射後、容器内部のアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフにより測定し、その減少量より光触媒活性を評価した。評価基準は下記の通りである。

2時間照射後のアルデヒドガス濃度	評価
50ppm以下	A
50～200ppm	B
200～300ppm	C
300～450ppm	D
450ppm以上	E

2) 付着性評価法

J I S K 5 4 0 0 に規定する碁盤目テープ法試験により、付着性の評価を行った。切り傷の間隔を 2 mm とし、ます目の数を 2 5 コとした。評価点数は、J I S K 5 4 0 0 に記載の基準で行った。

3) 耐アルカリ性試験法

大きさ 7 0 mm × 1 5 0 mm の光触媒を担持した試料表面の裏面及び表面の端部から 5 mm の周囲を市販のタールエポキシ塗料で塗り包み、所定条件で十分乾燥させた試験片 2 枚を、5 重量%の炭酸ナトリウム水溶液を入れたポリエチレン製ビーカーに下端から 1 2 0 mm まで浸漬し、室温で 2 4 時間放置した。試料を取り出し、付着している炭酸ナトリウム水溶液を蒸留水で十分洗浄し、脱脂綿で軽く拭き取って 2 時間室温で乾燥させた。炭酸ナトリウム水溶液と接していた箇所について、J I S K 5 4 0 0 に記載の基準で、原状試験片 1 枚と比較して、目視により、試験片 2 枚のいずれにも膨れ、割れ、剥がれ、ピンホール、軟化、を認めず、浸漬溶液の濁りや変色もなく、かつ耐アルカリ試験片の光沢や変色が原状試験片と比較して少ないものを耐アルカリ性合格とした。

4) 全光線透過率の測定法

接着層及び光触媒層を担持する前の担体をリファレンスとして、担持した試料の波長 5 5 0 nm の全光線透過率を自記分光光度計（日立製作所製 U - 4 0 0 0 型）で測定した。

5) 耐久性評価法

担持した試料にブラックライトで紫外線強度 $3 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の光を、温度 40°C 、相対湿度 9 0 % の恒温恒湿槽内で 5 0 0 時間照射後、J I S K 5 4 0 0 に規定の碁盤目テープ法による付着性を測定し、耐久性の評価とした。評価点数は、付着性評価と同じである。

6) サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験法

J I S K 5 4 0 0 に規定されたサンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験を、スガ試験機（株）製 W E L - S U N - H C H 型を使用して行った。試験時間 5 0 0 時間、ブラックパネル温度 63°C 、1 2 0 分サイクル、1 8 分間降雨の条件で行い、試料 3 枚を試験後に、膨れ、割れ、はがれ、白化の有無及び表面の変化を、目視により促進耐候性試験にかけない原状試験片と比較し次の評価基準により判定した。

< 評価基準 >

A : 試験試料 3 枚ともに全く変化がないもの

B : 試験試料 3 枚の内の 1 ~ 2 枚に僅かに変化の認められるもの

C : 試験試料 3 枚ともに僅かでも変化が認められるもの、もしくは 1 ~ 2 枚に明らかに大きな変化が認められるもの

また、促進耐候性試験の前後における、碁盤目テープ試験法による付着性試験を J I S K 5 4 0 0 に規定された方法に準拠して、碁盤目の間隔を 2 m m とし
て行った。

7) 鉛筆硬度測定法

J I S K 5 4 0 0 に規定された鉛筆硬度を、ヨシミツ精機製 (C 2 2 1 A 型) 鉛筆硬度試験機を使用して、荷重 1 k g 、傷跡の観察は肉眼で行った。

9) 抗菌性評価試験方法

5 c m 角に切りだした試料を 8 0 % エタノールで消毒し、1 5 0 ° C で乾燥して滅菌後、予め前培養と希釈を行って菌濃度を 1 0 5 個 / m l に調節しておいた大腸菌の菌液を 0 . 2 m l 試料面に滴下しインキュベーター内にセットした。ブラックライト (1 5 W × 2 本、光源との距離 1 0 c m) の光を照射したもの、蛍光灯 (1 5 W × 2 本、光源との距離 1 0 c m) の光を照射したもの、光照射を全く行わなかったもの、の 3 種の光照射条件で各々 4 個の試料をセットした。所定時間後 (1 、 2 、 3 、 4 時間後) に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取った。拭き取った滅菌ガーゼを 1 0 m l の滅菌生理食塩水に入れ十分攪拌し、この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した 9 5 m m φ のシャーレ寒天培地に植え付け、3 6 ° C 2 4 H r 培養後大腸菌のコロニー数を計数した。大腸菌の菌液を滴下してインキュベーターに入れるまでの操作を全く同様にした試料を同一の方法により処理して大腸菌のコロニー数を計数して、その数値を基準にして暗黒時、ブラックライト照射時、蛍光灯照射時の各試料の所定時間後における生存率を算出した。

< 実施例 >

担体の材料として、次のものを用いた。

- (T A) プライマー処理ポリエステル製フィルム
- (T B) ソーダライム製ガラス板
- (T C) 硬質塩化ビニル製シート
- (T D) 透明アクリル板
- (T E) アルミ板

接着層中に含有するポリシロキサンは、次のものを使用した。

(P S - 1) 信越化学製シリコンテトラメトキシドモノマー

(P S - 2) コルコート製ポリメトキシシロキサン商品名メチルシリケート 5 1

(P S - 3) コルコート製ポリエトキシシロキサン商品名エチルシリケート 4 0

接着層中に含有するコロイダルシリカとして、次のものを使用した。

(K S - 1) 触媒化成 (株) 製商品名カタロイド S I - 3 5 0、粒子径 7 - 9 n m

(K S - 2) 日産化学 (株) 製商品名スノーテックス S T - X S、粒子径 4 - 6 n m

ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを導入する樹脂溶液としては次のものを使用した。尚、シリコン含有量は樹脂固形分中の S i O₂ に換算して表示した。

(J - 1) シリコン含有量 3 重量%のアクリルーシリコン樹脂キシレン溶液

(J - 2) シリコン含有量 1 0 重量%のアクリルーシリコン樹脂のキシレンイソプロパノール溶液

(J - 3) シリコン含有量 3 重量%のアクリルーシリコンエマルジョン樹脂水溶液

(J - 4) シリコン含有量 1 0 重量%のアクリルーシリコンエマルジョン樹脂水溶液

(J - 5) シリコン含有量 3 重量%のエポキシーシリコン樹脂メチルエチルケトン溶液

(J - 6) シリコン含有量 3 重量%のポリエステルーシリコン樹脂酢酸エチル溶液

(J - 7) アクリルエマルジョン樹脂水溶液

ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを樹脂溶液と混合、濃度調製し、接着層形成用溶液を得た。接着層は、厚さが 2 μ m 以下の時や担体形状が平板以外の時はディッピング法で、担体が平板で厚さが 2 μ m 以上の場合には、ベーカーアプリーケーターにより形成した。なお、接着層の乾燥は、担体の材質が、(T C)、(T D) の場合 8 0 $^{\circ}$ C で、それ以外は 1 2 0 $^{\circ}$ C で行った。

光触媒は次のものを使用した。

(C-1) 酸化チタン微粒子 (日本アエロジル社製商品名 P-25、結晶粒子径 27 nm)

(C-2) 硝酸酸性酸化チタンゾル (結晶粒子径 8 nm)

光触媒と共に担持する光触媒固着剤としての金属の酸化物もしくは水酸化物のゾル、及び耐久性特に耐アルカリ性付与剤としてのジルコニウムまたは錫の化合物には次のゾル溶液、または化合物液を使用した。

(Z-1) シリカゾル 触媒化成製商品名カタロイド S1-30、150℃乾燥後の比表面積 180 m² / g

(Z-2) アルミナゾル 日産化学製 アルミナゾル-200、150℃乾燥後の比表面積 400 m² / g

(Z-3) 酸化ニオブゾル CBMM社製蔞酸ニオブ水溶液を 10%アンモニア水で中和し、150℃で乾燥後稀硝酸水溶液で解膠したもの。解膠品を 150℃で乾燥したものの比表面積は 60 m² / g

(Z-4) ジルコニアゾル 日本曹達製ジルコニウムテトラブトキシド (TBZR) をエタノール中で加水分解し、150℃で乾燥後 200℃~350℃で加熱処理した後、稀硝酸水溶液で解膠したもの、150℃乾燥品の比表面積は 50~100 m² / g

(Z-5) 酸化スズゾル 塩化スズ (和光純薬製) の 1%水溶液を 1N 水酸化ナトリウム水溶液で中和して生成した沈澱をデカンテーションで分離し、イオン交換水による洗浄を繰り返した後乾燥し、超音波分散装置で再度イオン交換水中に分散させた後、一昼夜静置して上澄液を分取して固形分含有量 1%の酸化スズゾル液を得た。このゾル液の 150℃で乾燥後の比表面積は 80~120 m² / g

(Z-6) オキシ硝酸ジルコニウム-1 日本曹達製ジルコニウムテトラブトキシド (TBZR) の 10%エタノール溶液をジルコニウム原子の 2 倍モルの硝酸イオンを有する 61%硝酸を添加し、該溶液の 1/2 量の水を添加して加水分解を完結させた後、有機分を減圧留去しオキシ硝酸ジルコニウム液として使用した。

(Z-7) オキシ硝酸ジルコニウム-2 和光純薬製試薬特級オキシ硝酸ジルコニウム 6 水和物を水に溶解し 10%水溶液とした後、12 時間加熱して 1/2 量の水を常圧で留去した液を等量の水で希釈し、オキシ硝酸ジルコニウム液として使用した。

シリコンアルコキシドおよびシランカップリング剤として次の溶液を使用した。

(S-1) シリコンテトラエトキシド(信越化学製) 5重量%エタノール溶液

(S-2) シランカップリング剤(日本ユニカー製 A-117)の5重量%エタノール溶液

(S-3) シリコン含有量3重量%のアクリルシリコンエマルジョン樹脂水溶液

実施例1～25

前記(C-1)と(C-2)の光触媒、(Z-1)～(Z-3)の光触媒固着剤としての金属酸化物ゾルもしくは水酸化物ゾル、(Z-4)～(Z-7)の耐アルカリ性付与剤としてのジルコニウムまたはスズの化合物液、(S-1)～(S-3)のシリコン化合物を使用して、必要に応じて界面活性剤を添加して、室温下、第1表記載の溶媒中で30分間攪拌混合して、光触媒コーティング剤組成物を得た。

第1表に、各成分の組成を示した。

第 1 表

	光触媒 重量%*1		金属酸化物 水酸化物ゾル		Zr, Sn 化合物 (重量%*1)		シリコンカップ リング剤	界面活 性剤	溶媒 重量比	
	種類	量*2	種類	量*2	種類	量*3	種類 量	量	水	ROH
実施例-1	C-1	3.2	Z-1	3.2	Z-4	1.6	—	0.004	50	50*4
実施例-2	C-1	4	Z-1	3.2	Z-4	0.8	—	0.01	50	50*4
実施例-3	C-1	2.4	Z-1 Z-2	2.4 0.8	Z-4	0.8	—	0.0008	50	50*4
実施例-4	C-1	0.5	Z-1 Z-2	0.4 0.1	Z-5	0.021	—	0.0002	50	50*4
実施例-5	C-1	8	Z-1	6.4	Z-5	1.6	—	0.004	80	20*4
実施例-6	C-1	4	Z-1	2.8	Z-4 Z-5	0.4 0.8	—	0.001	60	40*4
実施例-7	C-1	1.6	Z-1	4	Z-4 Z-5	2 0.4	—	0.004	50	50*4
実施例-8	C-1	0.5	Z-1 Z-2	0.38 0.12	Z-4 Z-5	0.08 0.08	S-2 0.5	0.002	50	50*4
実施例-9	C-2	3.2	Z-1 Z-2	2.4 2	Z-4	0.4	—	0.004	50	50*4
実施例-10	C-2	4	Z-1 Z-2	2.4 0.8	Z-4	0.8	S-1 0.2	0.004	50	50*4
実施例-11	C-2	0.5	Z-1 Z-2	0.8 0.3	Z-4	0.4	—	0.01	80	20*4
実施例-12	C-2	4.8	Z-1 Z-2	2.4 0.8	Z-4	0.4	—	0.1	100	
実施例-13	C-1	0.6	Z-1 Z-2	0.7 0.2	Z-4 Z-5	0.02 0.02	S-1 0.1	0.004	20	80*4
実施例-14	C-1	4	Z-1	3.2	Z-5	0.4	S-2 0.4	0.004	40	60*4
実施例-15	C-1	1.6	Z-1	4.8	Z-4 Z-5	0.8 0.8	—	0.04	30	70*4
実施例-16	C-2	2.4	Z-1 Z-2	2.4 0.4	Z-4	0.8	S-2 2.0	0.008	50	50*4
実施例-17	C-2	1	Z-1	0.5	Z-4	0.17	—	0.0002	50	50*4

* 1 : すべての成分の量は溶媒100 部に対する添加量(重量%)

* 2 : 固形分としての含有量

* 3 : 酸化物に換算した量

* 4 : エタノール

第 1 表 (続き)

	光触媒 重量%*1		金属酸化物 水酸化物ゾル		Zr, Sn 化合物 (重量%*1)		シリコンカップ リング剤	界面活 性剤	溶媒 重量比	
	種類	量*2	種類	量*2	種類	量*3	種類 量	量	水	ROH
実施例-18	C-2	1.6	Z-1	4.8	Z-4 Z-5	0.8 0.8	—	0.004	50	50*4
実施例-19	C-2	3.2	Z-1	4.4	Z-6	0.4	—	0.004	50	50*5
実施例-20	C-2	4.0	Z-1 Z-3	3.2 0.16	Z-6	0.6	S-1 4	0.004	60	40*6
実施例-21	C-2	1.0	Z-1 Z-3	0.9 0.1	Z-6	0.05	—	0.004	50	50*4
実施例-22	C-2	0.5	Z-1	0.5	Z-7	0.05	—	0.004	80	20*6
実施例-23	C-2	1.0	Z-1 Z-2	1.6 0.2	Z-7	0.1	S-1 0.1	0.004	70	30*7
実施例-24	C-2	4	Z-1	3.36	Z-6 Z-7	0.32 0.32	—	0.004	40	60*5
実施例-25	C-2	4	Z-1	3.8	Z-7	0.2	S-1 0.5	0.004	40	60*4
比較例-1	C-1	0.4	Z-1	0.4	Z-4 Z-5	0.008 0.008	—	0.001	60	40*4
比較例-2	C-1	3.2	Z-1 Z-2	3.2 0.8	—	—	—	0.002	50	50*4
比較例-3	C-1	3.2	Z-1	3.2	Z-4	1.6	—	0.2	20	80*4
比較例-4	C-1	15	Z-1	10	—	—	—	—	50	50*4
比較例-5	C-2	0.3	Z-1	0.3	Z-4	0.01	—	0.004	50	50*4
比較例-6	C-2	4	Z-1	4	Z-4	4	S-1 0.1	0.004	70	30*4
比較例-7	C-2	4	Z-1	4	Z-4	4	—	0.04	70	30*6
比較例-8	C-2	4	Z-1	4	Z-4	1	—	—	10	90*6

* 1 ~ * 4 前ページ参照

* 5 : メタノール

* 6 : イソプロパノール

* 7 : n-プロパノール

実施例 26～50

参考例 1～25 に示した接着層コーティング剤組成物を塗布、乾燥したのち、実施例 1～25 に示した光触媒コーティング剤を塗布、乾燥して、光触媒担持構造体 26～50 を得た。

光触媒層は、厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以下の時や担体形状が平板以外の場合は、ディッピング法で、担体が平板で厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以上の時は、バーコーターで形成した。

第 2 表に担体、接着層、光触媒層の組成と各層の厚みを示した。

第 3 表に接着層コーティング剤の組成を示した。

得られた光触媒担持構造体の光触媒活性、付着性、耐アルカリ性、サンシャインウエザーメーター試験、全光線透過率、ヘイズ率を第 4 表に示した。

第 2 表

実施例	担体	接着層 コーティング剤	光触媒 コーティング剤	接着層 厚み μm	光触媒 層厚み μm
実施例-26	TA	参考例-1	実施例-1	5	3
実施例-27	TB	参考例-2	実施例-2	5	3
実施例-28	TA	参考例-3	実施例-3	3	2
実施例-29	TB	参考例-4	実施例-4	3	0.1
実施例-30	TC	参考例-5	実施例-5	2	2
実施例-31	TB	参考例-6	実施例-6	3	2
実施例-32	TA	参考例-7	実施例-7	2	1
実施例-33	TB	参考例-8	実施例-8	0.3	0.1
実施例-34	TC	参考例-9	実施例-9	3	1

実施例	担体	接着層 コーティング剤	光触媒 コーティング剤	接着層 厚み μm	光触媒 層厚み μm
実施例-35	TD	参考例-10	実施例-10	3	3
実施例-36	TB	参考例-11	実施例-11	2	0.2
実施例-37	TA	参考例-12	実施例-12	5	3
実施例-38	TA	参考例-13	実施例-13	2	0.2
実施例-39	TB	参考例-14	実施例-14	3	2
実施例-40	TC	参考例-15	実施例-15	3	1
実施例-41	TB	参考例-16	実施例-16	5	5
実施例-42	TD	参考例-17	実施例-17	5	3
実施例-43	TE	参考例-18	実施例-18	5	2
実施例-44	TA	参考例-19	実施例-19	3	1
実施例-45	TA	参考例-20	実施例-20	2	1
実施例-46	TA	参考例-21	実施例-21	3	0.2
実施例-47	TB	参考例-22	実施例-22	0.5	0.1
実施例-48	TB	参考例-23	実施例-23	1	0.5
実施例-49	TB	参考例-24	実施例-24	3	1
*1 実施例-50	TB	—	実施例-25	2	1
比較例-9	TA	—	比較例-1	1	0.1

*1 : 基材に光触媒コーティング剤を塗布後200℃-30分乾燥した。

実施例	担体	接着層 コーティング剤	光触媒 コーティング剤	接着層 厚み μm	光触媒 層厚み μm
比較例-10	TB	比較例-①	比較例-2	2	1
比較例-11	TA	比較例-②	比較例-2	3	2
比較例-12	TB	比較例-③	比較例-3	3	2
比較例-13	TC	比較例-④	比較例-4	2	1.8
比較例-14	TC	比較例-④	比較例-5	2	0.1
比較例-15	TC	比較例-④	比較例-6	2	1
比較例-16	TC	比較例-④	比較例-7	2	1
比較例-17	TA	比較例-④	比較例-8	2	1

参考例

前記(J-1)～(J-7)の樹脂液、(PS-1)～(PS-3)のシリコンアルコキシドもしくはポリシロキサン、および(KS-1)または(KS-2)のコロイダルシリカを、室温下、第3表に記載の溶媒中で30分間攪拌混合して接着層コーティング剤組成物を調製した。

第 3 表

	接着層樹脂 重量%*1		ポリシロキサン, ポリゲルシリカ (重量%*1)		溶媒		界面活性 剤重量% *1
	種類	量	種類	量	種類	比率	
参考例-1	J-1	10	—	—	キシレン	100	0.05
参考例-2	J-1	10	—	—	キシレン	100	0.01
参考例-3	J-1	9	PS-2	1	キシレン エタノール	50 50	0.03
参考例-4	J-1	7.5	PS-2	2.5	キシレン エタノール	50 50	0.05
参考例-5	J-2	6	PS-2	4	キシレン エタノール イソプロパノール	40 40 20	0.05
参考例-6	J-2	9	PS-3	1	キシレン エタノール イソプロパノール	40 40 20	0.05
参考例-7	J-2	8	PS-3	2	キシレン エタノール イソプロパノール	40 40 20	0.05
参考例-8	J-5	7	PS-2	3	メチルセリトリ エタノール	50 50	0.05
参考例-9	J-6	5.5	PS-2	4.5	酢酸エチル エタノール	50 50	0.1
参考例-10	J-1	9	PS-2	1	キシレン エタノール	50 50	0.05
参考例-11	J-5	8	PS-2	2	メチルセリトリ エタノール	50 50	0.005
参考例-12	J-5	7	PS-3	3	メチルセリトリ エタノール	50 50	0.05
参考例-13	J-3	9	KS-1	1	水	100	0.05
参考例-14	J-3	8	KS-1	2	水	100	0.05
参考例-15	J-3	7	KS-2	3	水	100	0.1
参考例-16	J-4	6	KS-2	4	水	100	0.1
参考例-17	J-7	8	KS-2	2	水	100	0.3

* 1 : 溶媒に対する不揮発分の添加量

* 2 : 固形分としての含有量

第 3 表 (続き)

	光触媒 重量% #1		シリロキサン、コロイダルシリカ (重量% #1)		溶媒 重量%		界面活性 剤重量% #1
	種類	量 #2	種類	量	種類	比率	添加量
参考例-18	J-4	7	KS-2	3	水	100	0.5
参考例-19	J-1	7	PS-2	3	キシレン エタノール	50 50	0.01
参考例-20	J-1	7	PS-2	3	キシレン エタノール	50 50	0.005
参考例-21	J-1	7	PS-2	3	キシレン エタノール	50 50	0.05
参考例-22	J-1	8	PS-2	2	キシレン エタノール	50 50	0.05
参考例-23	J-2	8	PS-2	2	キシレン エタノール	50 50	0.05
参考例-24	J-2	8	PS-2	2	キシレン エタノール	50 50	0.05
比較例-①	J-1	3	PS-2	7	キシレン エタノール	50 50	0.05
比較例-②	J-4	5	KS-2	5	水	100	0.05
比較例-③	J-7	9.8	PS-1	0.2	キシレン エタノール	50 50	0.05
比較例-④	J-1	9	PS-2	1	キシレン エタノール	50 50	0.05

第 4 表

	光触媒 活性	付着性試験		耐アルカリ 試験 評価	サンシャインウェザーメーター		全光線 透過率 (%)	鉛筆 硬度
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後 表面状態	試験後 付着性		
実施例-26	A	10	8	合格	A	8	78	3H
実施例-27	A	10	8	合格	A	8	76	3H
実施例-28	B	10	8	合格	A	8	74	3H
実施例-29	D	10	10	合格	A	8	84	3H
実施例-30	A	10	8	合格	A	8	78	3H
実施例-31	A	10	10	合格	A	8	78	3H
実施例-32	C	10	10	合格	A	10	88	3H
実施例-33	D	10	8	合格	A	8	92	6H
実施例-34	B	10	8	合格	A	8	82	3H
実施例-35	A	10	8	合格	A	8	86	3H
実施例-36	C	10	10	合格	A	8	85	3H
実施例-37	A	10	8	合格	A	8	80	3H
実施例-38	C	10	10	合格	A	8	92	5H
実施例-39	A	10	10	合格	A	10	87	4H

表 4 表 (続き)

	光触媒 活性	付着性試験		耐アルカリ 試験 評価	サンシャインウェザーメーター		全光線 透過率 (%)	鉛筆 硬度	ヘイズ 率 (%)
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後 表面状態	試験後 付着性			
実施例-40	C	10	10	合格	A	8	76	3H	-
実施例-41	A	10	10	合格	A	10	92	6H	-
実施例-42	A	10	6	合格	A	6	76	2H	-
実施例-43	A	10	10	合格	A	8	*3	4H	-
実施例-44	B	10	10	合格	A	10	80	3H	-
実施例-45	B	10	10	合格	A	10	82	6H	4.6
実施例-46	C	10	10	合格	A	10	86	3H	4.2
実施例-47	D	10	10	合格	A	10	88	3H	2.1
実施例-48	C	10	10	合格	A	10	78	3H	1.6
実施例-49	C	10	10	合格	A	10	76	3H	2.5
実施例-50	B	8	10	合格	A	8	72	5H	4.8
比較例-9	D	2	0	不合格	C	0	67	6B	-
比較例-10	B	4	2	不合格	C	0	72	3B	-
比較例-11	A	4	2	不合格	C	2	65	B	-
比較例-12	A	4	2	不合格	C	2	74	B	-

*3 : 不透明であるため測定できず。

表 4 表 (続き)

	光触媒 活性	付着性試験		耐7日加 試験 評価	サンシャインウェザーメーター		全光線 透過率 (%)	鉛筆 硬度	ハズ 率 (%)
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後 表面状態	試験後 付着性			
比較例-13	A	2	0	不合格	C	0	72	6B	-
比較例-14	D	4	2	不合格	C	0	89	3B	-
比較例-15	B	4	2	不合格	C	2	71	B	-
比較例-16	B	4	2	不合格	C	2	82	B	-
比較例-17	B	4	2	不合格	C	2	81	B	-

比較例－９は、接着層を設けなくて光触媒層を担持した場合で、光触媒層の付着性が全く無く、簡単に剥離してしまうばかりか、耐久性試験後のポリエステルフィルムの表面は、光触媒作用により劣化し、穴や亀裂が実体顕微鏡により観察された。

比較例－１０～－１３は接着層中のポリシロキサン量やコロイダルシリカ量が多すぎる場合や少なすぎる場合で、いずれも耐アルカリ性やサンシャインウエザーメーター試験後の付着性は不良であった。

実施例－２６～２７は、接着層にアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層として日本エアロジル社の微粒子酸化チタンＰ－２５を４０～５０重量％、（Ｚ－１）に示すシリカゾルを４０重量％、酸化ジルコニウムゾルを１０～２０重量％の組成になるよう原料粉末及びゾル溶液を調製して得られる複合体を使用した例で、耐アルカリ性試験による評価は良好であり、耐久性、促進耐候性も良好であった。

実施例－２８～３２は、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層には実施例－２６と同じ原料粉末を使用し、複合化するゲルを形成させるためのゾル溶液の種類と量を変えて使用したたもので、触媒活性は良好で、耐アルカリ性、耐久性、促進耐候性がいずれも良好であった。ポリシロキサンを導入した樹脂がシリコン含有量３％のアクリル－シリコン樹脂（実施例－２８、２９）、もしくはシリコン含有量１０％のアクリル－シリコン樹脂（実施例－３０、３１、３２）のいずれにおいても、耐アルカリ性試験による評価、耐久性、促進耐候性は良好であった。

実施例－３４、３５には硬質塩化ビニルシートまたは透明アクリル板に担持した結果を示したが、光触媒活性、付着性、耐アルカリ性、耐久性の良好な物が得られた。

ポリシロキサンを導入した樹脂が、エポキシ－シリコン樹脂（実施例－３３、３６）、もしくはポリエステル－シリコン樹脂（実施例－３４）、アクリル樹脂（実施例－４２）でも良好なものが得られた。これに対し、比較例－１０に示したように、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用しても、ポリシロキサンの含有量が７０重量％となると、光触媒層が接着しなくな

り剥離してしまった。

実施例－３８～－４３は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用したもので、触媒活性、耐アルカリ性、耐久性、促進耐候性は良好であった。特に、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（ＫＳ－２）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂が、アクリルーシリコンエマルジョン樹脂の場合（実施例－４０、４１）、非常に良好なものが得られた。

これに対し、接着層中のコロイダルシリカの含有量が、５０重量％と多くした場合（比較例－１１）は、付着性及び耐久性が急激に悪くなった。

実施例－３４～－３７は、光触媒層に日本エアロジル（株）製の微粒子酸化チタン（Ｐ－２５）に代えて、硝酸酸性チタニアゾル（酸化チタン含有量１０重量％）と触媒化成（株）製シリカゾル（商品名カタロイドＳ１－３０）及び日産化学（株）製アルミナゾル－２００、及び日本曹達（株）製ジルコニアゾルを、ｐＨ１．５に調整、分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層用塗布溶液とし、バーコート法で接着層及び光触媒層を設けた場合である。付着性、耐久性、および耐アルカリ性は良好で、光触媒活性も膜厚が薄い割には高い値を示した。

また、光触媒層中にシリコンアルコキシドを添加しても付着性、耐久性は大きく低下することはない。

実施例－３８、－３９、－４１は、光触媒層塗布液として、シリコンテトラエトキシドのエタノール溶液またはシランカップリング剤を金属酸化物ゾルの液と十分加熱混合した後、光触媒を分散させて得られる塗布液を使用して、接着層を塗布した担体上に光触媒層を塗布したものである。耐アルカリ性、耐久性、鉛筆硬度、透明性に優れたものが得られた。

実施例－２６～－５０で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、耐アルカリ性試験、サンシャインカーボンアーケウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けたものを、再度光触媒活性を初期と同様の方法によりアセトアルデヒドの光分解量により調べた。いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の値を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

抗菌性の評価

実施例 32 に使用したものと同一の方法により酸化チタン光触媒構造体の試料を作製し、その試料を使用して先に記載した方法により抗菌性の評価を行った。その結果、光を照射しない暗所においたものでは、大腸菌の生存率が1時間後で92%、2時間後で91%、3時間後で91%であったのに対して、ブラックライトの光を照射したものでは1時間後の生存率が52%、2時間後で29%、3時間後で11%であった。また、蛍光灯の光を照射したものでも大腸菌の生存率は、1時間後で76%、2時間後で54%、3時間後で22%であり、暗所においた光触媒構造体の試料に比べて高い抗菌性を示した。

比較例 18

A液として、酸化チタン粉末（日本エアロジル（株）製P-25）100部、イソプロパノール900部、及びジルコニウムテトラブトキシド（日本曹達（株）製TBZR）100部からなる液を調製した。また、B液として、イソプロパノール900部、エタノール200部、水100部からなる液を調製した。ポリエチレン製のビーカーにA液を入れ、10cm角に切った不織布（オリベスト（株）製ガラス繊維不織布SAS-030）3枚を浸して30分間しんとう機で振動させ、A液を十分不織布に浸透させた。不織布をA液から取り出し、ホーロー製ビーカーに入れたB液に30分間浸した。不織布をB液から取り出し、60℃で8時間真空乾燥機で乾燥した後、常圧で150℃で1時間乾燥して、光触媒担持体とした。

この光触媒担持体にセロテープを貼りつけて剝離試験を行った結果、セロテープ粘着面には多量の光触媒粉末が付着していた。更に、この光触媒担持体を5重量%の炭酸ナトリウム水溶液に24時間浸した後、蒸留水で洗浄すると洗浄水が白濁して、光触媒が剝離していることがわかった。

実施例 - 44 ~ 50

(Z-6) および (Z-7) に示したオキシ硝酸ジルコニウム液を使用して、第4表に示す結果を得た。光触媒活性、付着性、耐アルカリ性、耐久性、光透過

性の良好な物が得られた。また、ヘイズ率も５％以下と低く透明性の高いものであった。

以上の実施例に示したように、担体材料としてポリマー製、ガラス製、金属製のフィルムもしくは板に担持した場合、バーコート法、ディップ法、グラビア印刷法、スプレー法など種々の成膜法により優れた特性のものが得られた。

また、光触媒を担持した構造体の光触媒層と接着層の合計の５５０nmの全光線透過率は、光触媒層の厚さなどによって異なるが、７０％以上を示し、好ましい透光性を有したものやヘイズ率が５％以下の高透明性のものが得られている。

産業上の利用可能性

本発明の光触媒構造体は、光触媒が担体に強固に接着しており、光触媒活性が非常に高く、しかも光触媒作用により担体が劣化したり、光触媒が脱離したりすることがなく、光照射下でも長期間使用できるものである。また、耐アルカリ性試験の評価も良好で、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験後においても高い付着性を保っていることから、高温多湿の環境下や屋外の環境下で使用可能な光触媒担持体を得ることができる。更に、可視光を透過する透明なものも得られるので、担体の柄を損なうことがなく触媒を担持することができ、汎用樹脂や天然繊維などの幅広い担体に装飾性を損なうことがなく優れた活性を有する光触媒を担持した構造体となっている。

請 求 の 範 囲

1. 光触媒および、耐アルカリ性付与のためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有することを特徴とする光触媒コーティング剤組成物。

2. ジルコニウム化合物または錫化合物が、式 (I)



(式中、Mはジルコニウムまたは錫原子を表し、xは0、1または2を表し、Lは、水酸基、硝酸基、炭酸基、アンモニウム基、塩素原子、炭素数1～6のカルボキシル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のグリコール基、及び該アルコキシ基と置換して金属キレート化合物を形成し得る置換基からなる群から選ばれる1種の置換基を表し、yは0または1から4の整数を表し、かつ $2x + y = 4$ である。)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなるものであることを特徴とする第1項記載の光触媒コーティング剤組成物。

3. ジルコニウム化合物または錫化合物が、ジルコニウムまたは錫の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、該アルコキシドの加水分解生成物、からなる群から選ばれた1種または2種以上の混合物であることを特徴とする第1および2項記載の光触媒コーティング剤組成物。

4. 下記の(1)から(5)の成分を含有することを特徴とする第1項から3項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

(1) コーティング剤全体に対して0.0001～1重量%の界面活性剤

(2) 光触媒固着剤としての、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上の金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルを、コーティング剤全体に対して固形分として0.5～10重量%

(3) 耐アルカリ性付与のためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を、コーティング剤全体に対して金属酸化物に換算して0.02

～3重量%

(4) 光触媒をコーティング剤全体に対して固形分として0.5～10重量%

(5) 水/アルコールの重量比率が100/0～20/80の範囲の水単独もしくは水アルコールの混合溶媒

5. ジルコニウム化合物および/または錫化合物を、コーティング剤全体に対して金属酸化物に換算して0.02～1重量%含有するものであることを特徴とする第1～4項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

6. 金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルが、C₁～C₈のアルコキシ基を少なくとも1個有する、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上のアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであり、かつ150℃で乾燥した時の比表面積が50m²/g以上であることを特徴とする第4～5項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

7. 炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドおよび/または該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を、光触媒コーティング液全体に対し、不揮発分として0.1～5重量%含むものであることを特徴とする第4～6項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

8. コーティング剤組成物全体に対して、0.1～5重量%のシリコン変性樹脂、またはシランカップリング剤を含有することを特徴とする第4～7項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

9. 光触媒が、酸化チタンを主成分とするものであることを特徴とする第1～8項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

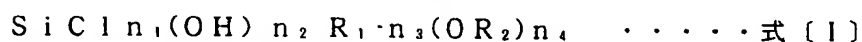
10. 光触媒が、結晶粒子径5～40nmである酸化チタンの水分散性ゾルであることを特徴とする第1～9項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

11. アルコールが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、

イソプロパノールの単独もしくは混合物からなるものであることを特徴とする第4～10項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

12. 光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、光触媒層が光触媒、および耐アルカリ性を付与するためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有するものであることを特徴とする光触媒担持構造体。

13. 接着層が、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、または、式〔I〕



〔式中、 R_1 は（アミノ基、カルボキシ基、または塩素原子で置換されていてもよい）炭素数1～8のアルキル基、 R_2 は、炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 n_1 、 n_2 及び n_3 は0、1または2を表し、 n_4 は2から4の整数を表し、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂であり、光触媒層は、ジルコニウムの化合物および／または錫の化合物を、光触媒層全体に対して金属酸化物に換算して2～30重量%、金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルを、光触媒層全体に対して固形分として15～85重量%、及び光触媒を光触媒層全体に対して、5～75重量%含む光触媒複合体であることを特徴とする第12項記載の光触媒担持構造体。

14. 5重量%炭酸ナトリウム水溶液を20℃で24時間、光触媒構造体表面に接触させた後に、JIS K5400に規定された耐アルカリ性試験に合格するものであることを特徴とする第12および13項記載の光触媒担持構造体。

15. 光触媒層に含まれるジルコニウム化合物および／または錫化合物が、式〔II〕



（式中、Mはジルコニウムまたは錫原子を表し、Xは0、1または2を

表し、Lは、水酸基、硝酸基、炭酸基、アンモニウム基、塩素原子、炭素数1～6のカルボキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のグリコール基、及び該アルコキシ基と置換して金属キレート化合物を形成し得る置換基からなる群から選ばれる1種の置換基を表し、Yは0または1から4の整数を表し、かつ $2X + Y = 4$ である。)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなるものであることを特徴とする第12～14のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

16. 光触媒層に含まれるジルコニウム化合物および／または錫化合物の含有量が光触媒層全体に対して、金属酸化物に換算して2～10重量%であることを特徴とする第12～15のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

17. 光触媒層に含まれる金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルが、珪素、アルミニウム、ニオブウムおよびタンタラムからなる群から選ばれた金属の酸化物もしくは該金属の水酸化物の1種または2種以上であり、比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のゲルからなるものであることを特徴とする第12～16項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

18. 光触媒層が、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドおよび／または該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を、光触媒コーティング液全体に対し、不揮発分として0.1～5重量%含む光触媒層コーティング液を使用して形成されるものであることを特徴とする第12～17項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

19. 接着層のシリコン変性樹脂が、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂またはそれらの混合樹脂であることを特徴とする第12～18項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

20. 接着層のポリシロキサンを含有する樹脂に含まれるポリシロキサンが、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする第12～19項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

21. 接着層のコロイダルシリカを含有する樹脂に含まれるコロイダルシリカの粒子径が、10 nm以下であることを特徴とする第12～19項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

22. 接着層が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする第12～20項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

23. 接着層が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする第12～19項または21項に記載の光触媒担持構造体。

24. 接着層の厚さが、0.1 μ m～20 μ mであることを特徴とする第12～23項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

25. 光触媒層の厚さが、0.1 μ m～20 μ mであることを特徴とする第12～24項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

26. 接着層と光触媒層とを合わせた波長550 nmの全光線透過率が、70%以上であることを特徴とする第12～25項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

27. 紫外線強度3 mW/cm²のブラックライトの光を、温度40℃、相対湿度90%の下で500時間照射した後でのJISK5400に規定された碇盤目テープ法による付着性が、評価点数6点以上であることを特徴とする第12～26項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

28. 担体形状が、粒状、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状であることを特徴とする第12～27項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。 29. 担体材料が有機高分子もしくは金属であることを特徴とする第12～28項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C09D1/00, 5/00, B01J35/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ C09D1/00, 5/00, B01J35/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS, WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 96/29375, A1 (TOTO Ltd.),	1 - 29
Y	September 26, 1996 (26. 09. 96), Claim; Example (Family: none)	1 - 29
X	JP, 4-174679, A (Nippon Zeon Co., Ltd.),	1 - 11
Y	June 22, 1992 (22. 06. 92), Claim; page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper left column, line 19; page 4, lower left column, line 15 to lower right column, line 16; Example (Family: none)	1 - 29
Y	JP, 7-171408, A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), July 11, 1995 (11. 07. 95), Claim; Par. Nos. (0007), (0011); Example & EP, 633064, A1 & US, 5547823, A & CN, 1101591, A	1 - 29
Y	JP, 7-232080, A (TOTO Ltd.), September 5, 1995 (05. 09. 95), Claim; Par. Nos. (0008) to (0010); Example (Family: none)	1 - 29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search November 21, 1997 (21. 11. 97)		Date of mailing of the international search report December 2, 1997 (02. 12. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/03590

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D 1/00, 5/00, B01J 35/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D 1/00, 5/00, B01J 35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS, WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 96/29375, A1 (東陶機器株式会社), 26. 9月. 1996	1-29
Y	(26. 09. 96), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-29
X	JP, 4-174679, A (日本ゼオン株式会社), 22. 6月. 1992	1-11
Y	(22. 06. 92), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第9行-第3頁左上欄第1 9行, 第4頁左下欄第15行-右下欄第16行, 実施例 (ファミリーなし)	1-29
Y	JP, 7-171408, A (石原産業株式会社), 11. 7月. 1995	1-29
	(11. 07. 95), 特許請求の範囲, 【0007】, 【0011】, 実施例 & EP, 633064, A1 & US, 5547823, A & CN, 1101591, A	
Y	JP, 7-232080, A (東陶機器株式会社), 5. 9月. 1995	1-29
	(05. 09. 95), 特許請求の範囲, 【0008】-【0010】, 実施例 (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 97

国際調査報告の発送日

02.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 田 とし子

印

4 J 8017

電話番号 03-3581-1101 内線 3458